

N° d'ordre : **2437**

## THESE

Présentée à

L'Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE**

*École doctorale* : **Transferts, dynamique des fluides, énergétique et procédés**

*Spécialité* : **Energétique et transferts**

Par

**Nour SGHAIER- BEN CHIEKH**

# **Evaporation en milieu poreux en présence de sel dissous. Influence des films liquides et des conditions de mouillabilité**

Soutenue à l'IMFT le 15 Décembre 2006 devant le jury composé de :

Aza AZOUNI	Directrice de Recherche (Rapporteur)	CNRS, LMSCG, Champs sur Marne
Philippe BEHRA	Professeur (Président du Jury)	INPT Toulouse
Sassi BEN NASRALLAH	Professeur (co-directeur de thèse)	ENIM Monastir
Rachida BOUHLILA	Professeur (Rapporteur)	ENIT Tunis
Pierre COSTESEQUE	Maître de Conférence (Invité)	UPS Toulouse
Manuel MARCOUX	Maître de Conférence (Examineur)	UPJV Amiens
Abdelkader MOJTABI	Professeur (Invité)	UPS Toulouse
Marc PRAT	Directeur de Recherche (co-directeur de thèse)	CNRS, IMFT, Toulouse

**Résumé.** Ce travail propose une contribution à l'étude du séchage des milieux poreux en présence de sel dissous en relation avec les problèmes de salinisation des sols et de dégradation/altération des bâtiments et monuments induites par la cristallisation du sel. L'étude est effectuée en combinant approches théoriques et expériences avec des milieux modèles dans le cas de NaCl. On développe tout d'abord une approche macroscopique en combinant théorie simplifiée du séchage et résolution numérique de l'équation de transport du sel. Ceci permet d'identifier les paramètres sensibles du problème, de prédire la localisation de la cristallisation et d'identifier le transport par les films liquides comme un mécanisme important. Des mesures d'angle de contact et l'étude de l'évaporation en présence de sel dissous dans des tubes capillaires permettent de préciser l'influence des films. On montre ensuite qu'une surface hydrophobe inhibe la formation des efflorescences. Enfin des expériences en micromodèles hydrophobes ou hydrophiles permettent d'analyser l'effet des films sur la formation des efflorescences et révèlent un effet original d'accélération du séchage par les efflorescences.

**Abstract.** This work is a contribution to the study of drying of porous media in the presence of dissolved salt in relation with the problems of soil salinisation and building and monument damages caused by salt crystallisation. The study combines theoretical approaches and experiments with model media for NaCl. First, a macroscopic approach combining a simplified theory of drying and numerical solutions to the salt transport equation is developed. This enables us to identify key parameters of the problem, to predict the crystallisation localisation and to identify the transport in the liquid films as an important mechanism. Contact angle measurements as a function of salt concentration and the study of evaporation with dissolved salt in capillary tubes allow us to precise the influence of liquid films. Then it is shown that a hydrophobic surface inhibits the efflorescence formation. Finally the effect of liquid films on the efflorescence formation is analysed from experiments with hydrophilic or hydrophobic micromodels. These experiments also reveal an original effect: the drying acceleration due to the efflorescence pumping effect.

*A mon très cher mari,*

*A mon adorable Leïth,*

*A mes parents, mes frères et sœurs...*

*A mes beaux parents, mes belles sœurs et mes beaux frères...*

*A toute la famille*

*En essayant continuellement, on finit par réussir.*

*Donc : plus ça rate, plus on a de chances que ça marche.*

*Second principe de Shadok*

# Remerciements

Ce travail de recherche s'est déroulé en cotutelle entre l'Institut National Polytechnique de Toulouse (INPT) au sein de l'Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse (IMFT) dans le Groupe d'Etudes des Milieux Poreux d'un côté et l'Université de Monastir au sein de l'Ecole Nationale des Ingénieurs de Monastir dans le Laboratoire des Etudes des Systèmes Thermiques et Energétiques (LESTE) de l'autre.

Ce travail a bénéficié de plusieurs soutiens financiers : financement du ministère de l'enseignement supérieur sous forme d'une bourse d'alternance, Financement CNRS/DGRST, Financement de l'Agence Universitaire de Francophonie. Ces financements m'ont permis d'effectuer plusieurs séjours à l'IMFT, ce qui a contribué au bon déroulement de ce travail. Je tiens donc à remercier vivement tous ces organismes.

Je tiens à remercier Monsieur **Marc Prat**, co-directeur de cette thèse, pour sa grande disponibilité, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, pour son aide permanente, et aussi pour ses compétences scientifiques et ses qualités humaines tout au long de ce travail.

Mes plus vifs remerciements s'adressent aussi à Monsieur **Sassi Ben Nasrallah**, Professeur (ENIM, Tunisie) pour avoir co-encadré cette thèse.

Je suis très reconnaissante à Monsieur **Philippe Behra**, Professeur (ENSIACET), pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Un travail ne peut être apprécié que s'il est reconnu, c'est pourquoi je tiens à remercier Madame **Rachida Bouhlila**, Professeur (ENIT, Tunisie) ainsi que Madame **Aza Azouni**, Directeur de Recherche CNRS (LMSGC), pour avoir accepté de rapporter sur ce document et d'avoir participé au jury. Mes remerciements s'adressent également à Messieurs **Manuel Marcoux**, **Pierre Costesèque** et **Abdelkader Mojtabi** pour leur participation au jury.

Ma reconnaissance s'adresse aussi à Monsieur **César Zarcone** dont l'amitié, le soutien et les conseils m'ont été d'un grand secours tout au long de cette thèse.

Je tiens à remercier **François Esteban** pour son aide sur l'aspect expérimental. Mes remerciements vont également à **Sébastien Cazin** pour son assistance sur les prises de vue et l'analyse des images. Je remercie également mes trois stagiaires : Cristavo Marques, Emmanuel Garcia, Gemma Lopez pour leurs contributions à certaines manipulations.

Enfin, tous les membres du LESTE et de l'IMFT sont associés à mes remerciements. Qu'ils ne me tiennent pas rigueur de ne pas pouvoir tous les citer. J'espère que toutes les personnes avec lesquelles j'ai eu le plaisir de travailler savent à quel point je leur suis reconnaissante.

# Nomenclature

<b>A</b> : Section du milieu poreux	(m <sup>2</sup> )
<b>b</b> : Coefficient sans dimension pour les solution de NaCl à 20°C	(sans dimension)
<b>B</b> : Nombre de Bond	(sans dimension)
<b>C, C<sub>i</sub>, C<sub>sat</sub></b> : Fraction massique du sel dissous dans la solution respectivement au cours du temps, initiale et à la saturation en sel	(%)
<b>&lt;C&gt;</b> : Fraction massique moyenne du sel dissous	(%)
<b>C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub></b> : Fraction massique du sel respectivement dans la zone 1 et la zone 2 du liquide dans le capillaire de section transversale carrée	(%)
<b>C(z<sub>f</sub>)</b> : Fraction massique du sel dissous au niveau du front d'évaporation	(%)
<b>C<sub>FR</sub>, C<sub>RF</sub></b> : Fraction massique du sel dissous respectivement à la fin de la FRP et au début de RFP	(%)
<b>c<sub>i</sub>, c<sub>∞</sub>, c<sub>e</sub></b> : Fraction massique de la vapeur d'eau respectivement à la surface du milieu poreux, dans l'air incident et à l'équilibre	(sans dimension)
<b><math>\bar{c}</math></b> : Fraction massique moyenne de la vapeur sur une section transversale (sans dimensions)	
<b>Ca</b> : Nombre capillaire	(sans dimension)
<b>d</b> : Taille des billes monodisperses ou longueur d'un côté d'un polygone	(m)
<b>D</b> : Coefficient de diffusion moléculaire de la vapeur d'eau	(m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
<b>D<sup>*</sup></b> : Coefficient de diffusion effectif pour la vapeur d'eau	(m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
<b>D<sub>s</sub>, D<sub>s</sub><sup>*</sup>(S)</b> : Coefficient de diffusion des ions de sel, coefficient de diffusion effectif du sel dans le milieu poreux	(m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
<b>e, e<sub>CR</sub>, e<sub>FR</sub>, e<sub>RF</sub></b> : Densité du flux d'évaporation et densités des flux d'évaporation respectivement pendant la CRP, la FRP et la RFP	(Kg m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )
<b>g</b> : Accélération de pesanteur	(ms <sup>-2</sup> )
<b>h</b> : Extension de la zone sèche à partir de la surface du poreux, pendant la RFP	(m)
<b>h'</b> : paramètre ajustable pour le calcul du terme source	(sans dimension)
<b>h<sub>c</sub></b> : Position du front quand la première cristallisation se produit	(m)
<b>J</b> : Fonction de Leverett	
<b>K</b> : Perméabilité intrinsèque	(m <sup>2</sup> )
<b>K<sub>r</sub>(S)</b> : Perméabilité relative du liquide	(m <sup>2</sup> )

<b>L</b> : Taille du milieu poreux	(m)
<b>L<sub>g</sub>, L<sub>v</sub></b> : Tailles typiques des zones diphasiques associées respectivement au régime (RCG) et (RCV)	(m)
<b>m</b> : Molalité	(mol kg <sup>-1</sup> )
<b>M</b> : Concentration molaire	(mol m <sup>-3</sup> )
<b>M<sub>v</sub>, M<sub>a</sub>, M<sub>m</sub></b> : Masse molaire respectivement de l'eau, de l'air, du sel NaCl	(kg mol <sup>-1</sup> )
<b>M<sub>0</sub></b> : Masse initiale de la solution dans le poreux	(kg)
<b>N</b> : Nombre de côtés formant la section transversale du capillaire polygonal	
<b>P<sub>0</sub></b> : Pression de vapeur à l'équilibre à l'interface liquide-vapeur pour l'eau pure	(Pa)
<b>P<sub>veq</sub></b> : Pression de vapeur à l'équilibre pour une solution saline	(Pa)
<b>P<sub>c</sub></b> : Seuil de pression capillaire	(Pa)
<b>P<sub>l</sub>, P<sub>g</sub>, P<sub>c</sub></b> : respectivement pression dans le liquide, pression dans l'air, Pression capillaire Macroscopique	(Pa)
<b>P'</b> : Périmètre mouillé	(m)
<b>Pe, Pe*</b> : Nombre de Peclet maximal respectivement à l'instant initial et au cours du temps (sans dimension)	
<b>Q<sub>ev</sub></b> : Terme source représentant l'évaporation à l'intérieur des doigts liquides	(kg m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
<b>q<sub>m</sub></b> : Débit massique du liquide dans les films épais de coin	(kg s <sup>-1</sup> )
<b>r</b> : Rayon de courbure moyen seuil	(m)
<b>RH<sub>∞</sub></b> : Humidité relative dans l'air incident	(%)
<b>S, S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>0</sub>, S<sub>C</sub></b> : saturation de liquide dans le milieu poreux respectivement aux cours du temps, à la fin de la CRP, à la fin de la FRP, au début « virtuel » de la RFP et au second seuil de percolation	(sans dimension)
<b>S', S'<sub>1</sub>, S'<sub>2</sub></b> : Aire occupée par le liquide dans la section transversale du tube, à une position z respectivement à l'entrée du capillaire, dans la zone 1 et dans la zone 2.	(m <sup>2</sup> )
<b>t</b> : Temps	(s)
<b>T</b> : Température de l'air incident	(°C)
<b>t<sub>1</sub></b> : Temps de la fin de la CRP	(s)
<b>t<sub>diff</sub></b> : Temps de diffusion du sel	(s)
<b>t<sub>s</sub></b> : Temps caractéristique du déplacement du ménisque	(s)
<b>U, U<sub>max</sub></b> : Champ de vitesse dans le liquide respectivement au cours du temps et maximal	(m/s)
<b>V</b> : Volume de la goutte	(m <sup>3</sup> )
<b>v<sub>l</sub></b> : Volume du liquide dans le capillaire au cours du temps	(m <sup>3</sup> )

$v_0$ : Volume du liquide dans le capillaire à l'instant initial	(m <sup>3</sup> )
$V_w$ : Volume de la solution dans la goutte	(m <sup>3</sup> )
$X$ : Position adimensionnée par $z_0$	(sans dimensions)
$Y$ : Epaisseur du film épais au coin d'un capillaire	(m)
$Z$ : Position dans l'échantillon par unité de longueur	(sans dimension)
$z_0$ : Etendue de la zone liquide et position du front dans le capillaire cylindrique	(m)
$z'_0$ : Position dans le poreux ou la fraction massique du sel coïncide avec la fraction massique moyenne du sel	(m)

### Symboles grecs :

$\beta$ : Résistance adimensionnelle	(sans dimensions)
$\delta$ : Echelle de longueur caractéristique des transferts externes	(m)
$\delta'$ : Epaisseur maximale du film de coin d'un capillaire polygonal	(m)
$\delta C^*$ : Degré de non uniformité	(sans dimension)
$\Delta c$ : Ecart entre la fraction massique de la vapeur d'eau à l'équilibre et celle dans l'air incident	(sans dimension)
$\varepsilon$ : Porosité	(sans dimension)
$\varepsilon_v$ : Fraction volumique de solution dans une goutte	(sans dimensions)
$\theta$ : Angle de contact	(°)
$\theta(0)$ : Angle de contact pour l'eau pure	(°)
$\theta_c$ : Angle de contact critique dans les capillaires polygonaux	(°)
$\lambda$ : Facteur numérique	(sans dimensions)
$\mu, \mu_0$ : Viscosité dynamique respectivement de la solution saline et de l'eau pure	(Pl)
$\rho_g, \rho_l, \rho_e, \rho_s$ : Masse volumique respectivement de la vapeur d'eau, de la solution liquide, de l'eau et du sel	(kgm <sup>-3</sup> )
$\sigma$ : Tension superficielle de la solution	(mNm <sup>-1</sup> )
$\sigma_{sg}, \sigma_{sl}$ : Tensions interfaciales	(mNm <sup>-1</sup> )
$\sigma(0)$ : Tension de surface pour l'eau pure	(mNm <sup>-1</sup> )
$\Sigma$ : Extension de la zone de surconcentration	(m)
$\Sigma'$ : Ecart type	
$\tau$ : Temps adimensionné par le temps de la fin de la CRP	(sans dimension)



# Table des matières

## **INTRODUCTION GENERALE**

## **PARTIE A- EVAPORATION ET EVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN SEL**

### **AVANT APPARITION DE LA CRISTALLISATION** **9**

#### **CHAPITRE I. APPROCHE MACROSCOPIQUE** **11**

##### **I.1- INTRODUCTION** **13**

##### **I.2- PRESENTATION DU PROBLEME PHYSIQUE** **13**

###### **I.2.1- Le transfert de masse externe** **14**

###### **I.2.2- Les régimes de séchage** **15**

##### **I.3- LE MODELE DE SECHAGE POUR LE REGIME CAPILLAIRE A L'ECHELLE DE DARCY** **17**

###### **I.3.1- La période à taux de séchage constant (crp)** **18**

###### **I.3.2- Période à taux décroissant (frp)** **19**

###### **I.3.3- Période à front récessif (rfp)** **19**

###### **I.3.4- Evolution de $s_1$ , $s_2$ , $s_0$** **21**

###### **I.3.4.1- Evolution de $S_1$** **21**

###### **I.3.4.2- Evolution de $S_0$ et $S_2$** **22**

###### **I.3.5- Les profils de vitesse** **24**

###### **I.3.6- La reconstruction des courbes de séchage** **25**

##### **I.4- LA MODELISATION DU TRANSPORT DU SEL** **28**

##### **I.5- LA METHODE DE RESOLUTION** **31**

###### **I.5.1- CRP, FRP** **31**

###### **I.5.2- RFP** **32**

##### **I.6- RESULTATS** **33**

###### **I.6.1- Analyse De Sensibilité** **33**

###### **I.6.2- L'évolution Du Nombre De Peclet** **37**

###### **I.6.3- La Limite Bas Peclet ( $Pe^* \ll 1$ )** **41**

###### **I.6.4- $Pe \approx 1$ Or $Pe > 1$** **43**

###### **I.6.4.1- Evolution De La Concentration De Sel Pendant La CRP** **43**

###### **I.6.4.2- Evolution De La Concentration Du Sel Durant La FRP Et RFP** **44**

###### **I.6.5- Influence De La Taille Des Particules** **46**

<b>I.7- DISCUSSION</b>	<b>49</b>
<b>I.8- CONCLUSION</b>	<b>51</b>
<b>I.9- REFERENCES DU CHAPITRE I</b>	<b>53</b>
<b>CHAPITRE II. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN SEL SUR L'ANGLE DE CONTACT ET SES CONSEQUENCES POSSIBLES SUR LES FILMS EPAIS</b>	<b>55</b>
<b>II.1- INTRODUCTION</b>	<b>57</b>
<b>II.2- LA PREPARATION DES PLAQUES ET LA TECHNIQUE DE MESURE</b>	<b>59</b>
II.2.1- Le système étudié	59
II.2.2- La technique de mesures des angles de contact	60
II.2.3- Traitement des surfaces des plaques	60
<b>II.3- RESULTATS</b>	<b>61</b>
<b>II.4- DISCUSSION</b>	<b>67</b>
<b>II.5- CONCLUSION</b>	<b>74</b>
<b>II.6- REFERENCES DU CHAPITRE II</b>	<b>75</b>
<b>CHAPITRE III. FILMS EPAIS / EVAPORATION/ TRANSPORT DU SEL</b>	<b>77</b>
<b>III.1- INTRODUCTION</b>	<b>79</b>
<b>III.2- CAPILLAIRE DE SECTION TRANSVERSALE CIRCULAIRE</b>	<b>80</b>
III.2.1- Transfert dans la phase vapeur	80
III.2.2- Transfert des ions dans la phase liquide	81
<b>III.3- CAPILLAIRE DE SECTION TRANSVERSALE CARREE</b>	<b>86</b>
III.3.1- Régimes de séchage	86
III.3.2- Le transport diffusif dans la phase gazeuse	89
III.3.3- Le transport des ions	91
III.3.4- Conservation de la masse dans les doigts	92
III.3.5- Conservation de la masse dans la totalité du liquide	93
III.3.6- Méthode de résolution	93
<b>III.4- CONCLUSION</b>	<b>97</b>
<b>III.5- REFERENCES DU CHAPITRE III</b>	<b>99</b>
<b><u>PARTIE B- EVAPORATION AVEC CRISTALLISATION</u></b>	<b><u>101</u></b>
<b>CHAPITRE IV. CRISTALLISATION ET MOUILLABILITE</b>	<b>103</b>
<b>IV.1- INTRODUCTION</b>	<b>105</b>
<b>IV.2- LA HALITE EN TANT QUE MILIEU POREUX</b>	<b>106</b>
<b>IV.3- MONTAGE EXPERIMENTAL</b>	<b>110</b>

IV.3.1- Manipulations	110
IV.3.2- Traitement de surface	112
<b>IV.4- LA CRISTALLISATION SUR LES PLAQUES</b>	<b>112</b>
IV.4.1- L'influence de la silanisation	112
IV.4.2- PLAQUES ENDUITES avec DU RTV2	114
IV.4.3- plaques de plexiglas	115
IV.4.4- Influence du flux d'évaporation	116
IV.4.5- structure fractale des efflorescences	118
IV.4.6- localisation des sites de croissance	119
<b>IV.5- DISCUSSION</b>	<b>119</b>
<b>IV.6- CONCLUSION</b>	<b>123</b>
<b>IV.7- REFERENCES DU CHAPITRE IV</b>	<b>125</b>
<b>CHAPITRE V. EXPERIENCES DE SECHAGE AVEC DES MILIEUX POREUX MODELES : EFFET DE LA MOUILLABILITE &amp; ACCELERATION DU SECHAGE INDUITE PAR LES EFFLORESCENCES</b>	<b>127</b>
<b>V.1- INTRODUCTION</b>	<b>129</b>
<b>V.2- LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET LES MICROMODELES</b>	<b>131</b>
V.2.1- LES MICROMODELES	131
V.2.2- LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL	134
<b>V.3- RAPPELS SUR LE SECHAGE LENT</b>	<b>137</b>
<b>V.4- RESULTATS</b>	<b>142</b>
V.4.1- Figures d'invasion pour l'eau pure.	142
V.4.2- Influence du sel sur les figures d'invasion	144
V.4.3- Cinétique de séchage pour l'eau pure	149
V.4.4- Influence du sel sur les cinétiques de séchage	152
V.4.5- Influence des propriétés de mouillage sur la formation des subflorescences	156
<b>V.5- CONCLUSION</b>	<b>157</b>
<b>V.6- REFERENCES DU CHAPITRE V</b>	<b>158</b>
<b><u>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES</u></b>	
<b><u>ANNEXES</u></b>	
<b>ANNEXE I: EFFET DE LA CONCENTRATION EN SEL SUR LES PROPRIETES THERMOPHYSIQUES DE L'EAU</b>	<b>175</b>
<b>ANNEXE II : CONVERGENCE NUMERIQUE POUR LE MODELE MACROSCOPIQUE</b>	<b>181</b>
<b>ANNEXE III : EVALUATION DU NOMBRE DE PECLET</b>	<b>185</b>

<b>ANNEXE IV : CONCENTRATION ET PREPARATION DES SOLUTIONS</b>	<b>187</b>
<b>ANNEXE V : MESURE DE L' ANGLE DE CONTACT</b>	<b>189</b>
<b>ANNEXE VI : SILANISATION DE PLAQUES ET BILLES DE VERRES</b>	<b>191</b>
<b>ANNEXE VII : LE MICROSCOPE A BALAYAGE ELECTRONIQUE MEB</b>	<b>195</b>
<b>ANNEXE VIII : HUMIDITE RELATIVE AU DESSUS D'UNE SOLUTION SALINE</b>	<b>199</b>
<b>ANNEXE IX : VISUALISATION ET TRAITEMENT DES IMAGES</b>	<b>201</b>

# *Introduction générale*



# Introduction générale

L'évaporation d'une eau chargée en sel en milieu poreux est un phénomène qui joue un rôle important dans l'altération et la dégradation des matériaux des bâtiments et des monuments historiques ainsi que dans certains processus de dégradation des sols, voir par exemple Goudie et Viles (1997), Hammecker (1993), Doehne et al. (2001), Zaouia et al. (2005). Pour ces problèmes, le sel peut naturellement être présent dans les formations souterraines sous-jacentes (cas des sols) ou être apporté par voie éolienne ou par contact direct avec l'eau de mer (zones marines) ou encore lors du traitement en hiver des chaussées enneigées (cas des monuments et bâtiments).



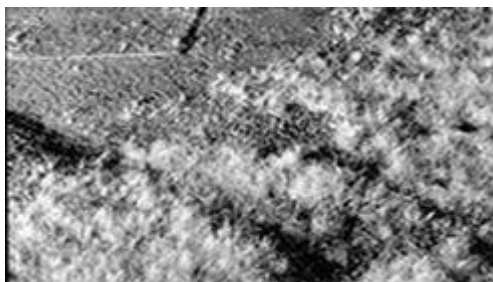
a)



b)



c)



d)



e)

*Exemples typiques de dégradations causées par le sel a)- une Statue de soldat à la Rochelle b)-Mur intérieur d'un bâtiment c)-Mur extérieur d'un bâtiment d)- sol e)-Arbre sur un sol salinisé*

Le problème de la salinité des sols fait référence à la dégradation des sols due aux taux importants de sel, voir par exemple Lal et al. (2003), les plantes et les organismes du sol pouvant être tués ou leur productivité sévèrement limitée sur les terrains affectés.

Le problème de l'altération/dégradation des bâtiments et monuments fait référence à la détérioration des matériaux de construction résultant de la cristallisation du sel au sein du matériau (ce qui conduit à la formation de subflorescence), ou à la surface des matériaux (formation d'efflorescence), voir par exemple Goudie et Viles (1997). Dans ce contexte, la cristallisation induite par l'évaporation est un processus largement accepté pour expliquer ces altérations. Quand l'eau saturant partiellement l'espace des pores d'un milieu poreux s'évapore, la concentration du sel dissous dans l'eau contenu dans les pores croît. Quand la concentration du sel devient suffisamment importante, c'est-à-dire atteint la concentration critique de saturation, le sel cristallise. Il est ensuite admis que la cristallisation induit les dommages à cause des contraintes exercées sur les parois des pores par les cristaux en cours de croissance Scherer (2004) et Putnis et Mauthe (2001).

Bien comprendre les conditions conduisant à la formation d'efflorescences ou au contraire de subflorescences fait partie des questions d'intérêt majeur en relation avec ces problèmes environnementaux. Pour cela il est nécessaire de développer tout d'abord une bonne compréhension du mouvement de l'eau et des ions avant la cristallisation, de façon à prévoir où la concentration critique en sel (concentration de saturation ou de sursaturation) est susceptible d'être atteinte dans le matériau. Lorsque les cristaux apparaissent les choses se compliquent puisqu'ils modifient l'espace des pores (cas des subflorescences) ou conduisent à la formation d'une couche poreuse de surface (efflorescences) qui évolue et dont les propriétés de transport sont différentes de celles du matériau sous-jacent. Ceci conduit assez naturellement à s'intéresser à la formation des efflorescences en tant que telles (c'est-à-dire sans couplage nécessairement avec les transferts dans un milieu poreux sous-jacent), un domaine qui semble avoir été peu étudié, du moins dans une perspective d'analyse des phénomènes de transport pouvant s'y produire. La dernière étape est d'analyser l'impact de la croissance des efflorescences (ou des sublorescences) sur les transferts d'eau ainsi que sur les transferts des ions restant



en solution au sein de l'espace des pores (couplage transferts dans le matériau / cristallisation).

Dans cette thèse, nous tentons de progresser sur ces trois aspects (transport d'ions et évaporation avant cristallisation, mécanismes contrôlant la formation et la morphologie des efflorescences, couplage transport dans le matériau et transport dans les formations de sel en cours de développement).

En termes de conditions aux limites, deux situations sont généralement considérées dans la littérature suivant les conditions aux limites imposées au fond du milieu poreux : le séchage et l'effet de mèche, voir Huinink et al. (2002.a). Le séchage est quand le milieu poreux est initialement saturé et sèche progressivement sans apport d'eau. L'effet de mèche (« wick effect ») correspond au cas stationnaire où le débit du liquide pénétrant dans l'échantillon par son fond compense la quantité d'eau évaporée. L'effet de mèche est représentatif des phénomènes prenant place par exemple en bas des murs où la capillarité maintient un flux d'eau constant dans le mur alors que le séchage s'applique au cas des roches exposées à des flux d'évaporation plus importants et localisées dans les parties hautes des murs, donc trop hautes pour pouvoir être facilement alimentées en eau à partir du sol. Dans ce travail, nous nous concentrons sur le cas du séchage

Dans cette thèse on ne s'intéresse qu'à NaCl. Ce sel a été choisi pour ses fréquentes utilisations dans les expériences de laboratoire ; il est communément rencontré dans les applications susmentionnées. Ainsi, la présence de chlorure de sodium a été notée dans différents cas de dégâts causés par le sel, voir par exemple Obika et al. (1992). C'est aussi le sel naturel le plus largement produit.

Le travail présenté dans ce mémoire concerne donc l'étude de l'évaporation en présence de sel dans un milieu poreux. D'une manière générale, l'objectif est de développer des modèles prédictifs, ainsi que les outils de simulations numériques associés, de l'évolution des concentrations en sel au sein d'un milieu poreux lors de l'évaporation, de la localisation de la cristallisation et de la formation d'efflorescence en s'appuyant sur des expériences simples permettant d'apporter des éléments de validation ou de compréhension des phénomènes. Il s'agit le plus souvent d'expériences mettant en jeu

des milieux poreux modèles (empilement de billes) ou des géométries modèles (croissance contrôlée d'efflorescence).

L'étude est organisée en deux grandes parties. La première partie s'intéresse à l'évolution des transferts d'eau et des d'ions lors du séchage avant l'apparition des premiers cristaux. La deuxième est consacrée à l'étude du séchage en présence de zones de cristallisation (zones de la halite, la halite désignant le minéral formé par les cristaux de NaCl).

La première partie (Partie A) comporte trois chapitres. Le premier chapitre présente une approche numérique macroscopique (approche continue des milieux poreux s'appuyant sur le concept de volume élémentaire représentatif (VER)) permettant notamment d'étudier l'influence relative des principaux paramètres du problème. On montre en particulier que le coefficient de diffusion effectif du sel au sein de la phase liquide est un paramètre clé du problème. Ce dernier dépend de la saturation dans le milieu poreux et également des effets des films et donc de la mouillabilité (angle de contact). Ainsi le second chapitre propose une caractérisation expérimentale de l'évolution de la mouillabilité à travers la mesure de l'angle de contact statique en fonction de la concentration du sel sur diverses surfaces de différente nature: hydrophiles et hydrophobes. L'impact des variations de l'angle de contact sur la connectivité hydraulique par les films y est discuté. Le troisième chapitre vise à mieux cerner l'effet des films et leurs impacts sur le processus de séchage des solutions salines à partir de la modélisation de l'évaporation en présence de sel dissous dans de simples tubes capillaires de section circulaire et de section carrée.

Si l'approche macroscopique permet de dégager certaines tendances, elle ne permet pas cependant une compréhension fine des phénomènes. En particulier, elle ne permet guère d'analyser finement où se produit la cristallisation dans le réseau poreux, ce qui apparaît pourtant comme un élément clé du problème. C'est la raison pour laquelle nous avons développé les expériences, sur milieux modèles bidimensionnels transparents, présentées dans la seconde partie du manuscrit (Partie B).

Ainsi la seconde partie de ce rapport est de nature essentiellement expérimentale et comporte deux chapitres consacrés à la formation des efflorescences et au séchage en

présence de sel cristallisé. Le premier (Chap. IV) traite de l'impact de la mouillabilité sur la formation des efflorescences sur des plaques (hydrophiles ou hydrophobes). Dans le second (Chap.V), nous présentons et analysons des expériences de séchage avec formation de la halite mettant en jeu des milieux poreux modèles bidimensionnels transparents et de mouillabilité contrôlée, formés par une mono-couche de billes monodisperses disposées aléatoirement et prises en sandwich entre deux plaques. Le manuscrit se termine par une conclusion générale qui présente également les assez nombreuses perspectives à ce travail.

## RÉFÉRENCES DE L'INTRODUCTION

- Doehne, E., Selwitz, C., Carson, D. and de Tagle, A., Damage to monuments from the crystallization of mirabilite, thenardite and halite: Mechanisms, environment, and preventives possibilities, Eleveneth Annual V.m. Coldschmidt Conference, 2001.
- Goudie, A. and Viles, H., (1997), Salt weathering hazards, Wiley, Chichester.
- Hammecker, C., (1993), Importance des transferts d'eau dans la dégradation des pierres en œuvres, thèse de l'Université de Louis Pasteur de Strasbourg.
- Huinink, H.P., Pel, L. and Michels, M.A.J, How ions distribute in a drying porous medium: A simple model, Physics of fluids, 14(4), (2002.a), pp.1389-1395.
- Lal, P., Chhipa, B.R. and Kumar, A., Salt Affected Soils and Crop Production: A Modern Synthesis. Reprint. Jodhpur, Agrobios, 2003.
- Obika, B., Freer-Hewish, R. J. and Newill, D., Physic-chemical aspects of soluble salt damage in thin bituminous road surfacing. In pre-conference proceedings of international conference in the implications of ground Chemistry and Microbiology for construction, University of Bristol, 29 June 1 JULY 1992.
- Putnis, A. and Mauthe, G., The effect of pore size on cementation in porous rocks, Geofluids, 1, (2001), pp.37-41.
- Scherer, G. W. Stress from crystallisation of salt, Cement and Concrete Research, 34, (2004), pp.1613-1624.
- Zaouia, N., ELwartiti, M. and Baghdad, B., Superficial alteration and soluble salts in the calcarenite weathering. Case study of almohade monument in Rabat: Morroco, Environ. Geol. , 48, (2005), pp.742-747.

*PARTIE A- EVAPORATION ET EVOLUTION DE LA  
CONCENTRATION EN SEL AVANT APPARITION DE LA  
CRISTALLISATION*

*CHAPITRE I : APPROCHE MACROSCOPIQUE*

*CHAPITRE II : ANGLE DE CONTACT ET SEL DISSOUS*

*CHAPITRE III : EFFET DES FILMS LIQUIDES EPAIS*



## *CHAPITRE I. APPROCHE MACROSCOPIQUE*





# *Chapitre I : Approche macroscopique*<sup>1</sup>

## **I.1- INTRODUCTION**

Dans le but d'avoir des premières indications sur les paramètres importants et les plus sensibles du problème, nous développons dans ce chapitre un modèle d'évaporation et de transport d'ions en milieu poreux dans le cadre de l'approche classique où le milieu poreux est vu comme un milieu continu équivalent (approche continue des milieux poreux s'appuyant sur le concept de volume élémentaire représentatif (VER)). Une telle approche macroscopique est utilisée dans plusieurs travaux antérieurs, Ben Nasrallah et al. (1991), Buenfeld et al. (1995), Mayer et Wittmann (1996), Puyate et Lawrence (1999) et Huinink et al. (2002.a). Dans les équations phénoménologiques de transport considérées, les variables dépendantes sont des valeurs moyennes sur le volume élémentaire représentatif. Dans une certaine mesure, ce modèle complète celui de Huinink et al. (2002.a). En particulier, notre modèle n'est pas limité à la première phase de séchage et offre la possibilité d'étudier l'influence des dimensions des pores.

## **I.2- PRESENTATION DU PROBLEME PHYSIQUE**

Nous considérons le séchage d'un empilement aléatoire de billes approximativement sphériques initialement saturé par une solution aqueuse de NaCl. Comme illustré sur la figure I.1, L et A sont respectivement la longueur et la section transversale de

---

<sup>1</sup> Le travail présenté dans ce chapitre est présenté sous forme d'article dans : N. Sghaier, M. Prat, S. Ben Nasrallah. « How ions distribute in a drying porous medium », Transport in Porous Media sous presse.

l'échantillon. Le séchage prend place à cause de l'écoulement de l'air le long de la surface supérieure du milieu poreux. Les autres surfaces sont imperméables.

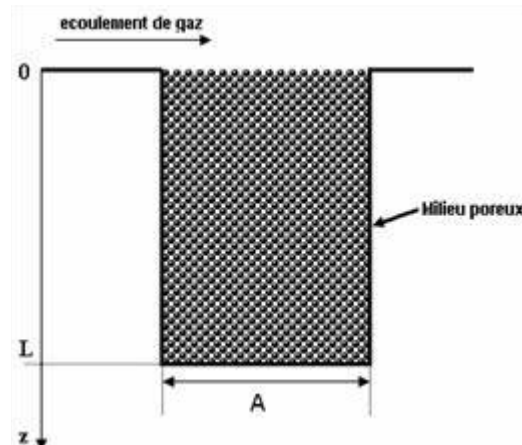


Figure I.1. Schéma du séchage convectif.

Dans le but de simplifier le modèle dans cette première approche, plusieurs hypothèses seront effectuées. En particulier, les transferts thermiques sont négligés compte tenu des faibles flux d'évaporation. En effet, pour les niveaux de flux d'évaporation typiques de l'évaporation de l'eau à l'ambiante, la puissance nécessaire pour réaliser le changement de phase est faible, le système n'a pas de difficulté à trouver l'énergie nécessaire dans son environnement et en conséquence le changement de phase n'induit pas de variations de température significatives. Comme cela est classique dans cette situation où le changement de phase est piloté par le transfert de masse, une température uniforme et constante, égale à celle de l'air ambiant, est considérée dans l'échantillon.

### I.2.1- LE TRANSFERT DE MASSE EXTERNE

En raison de l'écoulement convectif, des couches limites massique et dynamique se forment au niveau du milieu poreux, voir par exemple Masmoudi et Prat (1998). Les épaisseurs de ces couches limites varient avec la distance du bord d'attaque et dépendent de la vitesse de l'écoulement externe. Une approximation de l'effet de la couche limite est de supposer que le transfert externe s'établit à travers une couche diffusive d'épaisseur uniforme  $\delta$ . Ainsi  $\delta$  est l'échelle de longueur caractéristique du transfert

externe. Dans ces conditions, la densité du flux d'évaporation à la surface  $e$  est donnée par:

$$e = \rho_g D \frac{(c_i - c_\infty)}{\delta} \quad (I.1)$$

Où  $D, \rho_g, c_i, c_\infty$  sont le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau, la masse volumique, la fraction massique de vapeur d'eau à la surface du milieu poreux et la fraction massique de vapeur d'eau dans l'air incident (l'écoulement externe).

Il est intéressant d'estimer l'ordre de grandeur de  $\delta$ . Typiquement dans la première période de séchage pour des températures proches de 20°C,  $e$  est de l'ordre de  $10^{-5} - 10^{-4} \text{ Kg/m}^2/\text{s}$ , suivant la vitesse et de la fraction massique de la vapeur d'eau de l'air externe. Ceci correspond à  $\delta$  de l'ordre de  $10^{-3} - 10^{-2} \text{ mm}$  (nous avons pris:  $D = 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $\rho_g = 1.19 \text{ Kg/m}^3$ ,  $c_i = 0,0144$  (cf. Annexe I)).

### I.2.2- LES REGIMES DE SECHAGE

L'évolution de la distribution des phases eau et air à l'intérieur de l'échantillon poreux durant le séchage dépend de la compétition entre les forces de capillarité, de viscosité et de gravité, Prat (2002). Pour la configuration représentée sur la figure I.1, la gravité et la viscosité agissent comme des forces stabilisantes. Elles tendent à limiter l'extension de la zone diphasique (Liquide – Gaz) dans l'échantillon. Ceci conduit à distinguer trois principaux régimes, le régime capillaire, le régime capillairo-visqueux (RCV) et le régime capillairo-gravitaire (RCG). Les deux derniers régimes mènent à la formation d'une zone diphasique entre une zone sèche croissante du côté de la surface du milieu poreux et une zone totalement saturée de liquide (qui se rétrécit au cours du temps) au fond de l'échantillon. Dans cette étude nous nous concentrons sur le régime capillaire. Nous commencerons par donner les conditions correspondantes au régime capillaire. Dans ce but, nous estimons les tailles typiques  $L_g$  et  $L_v$  des zones diphasiques associées aux régimes (RCG) et (RCV).

Le régime capillaire est associé aux conditions  $L_g > L$  et  $L_v > L$  où  $L$  est la taille de l'échantillon.

Nous commençons par l'influence de la gravité. Pour des conditions d'équilibre hydrostatique, la distribution de pressions dans le liquide est donnée par :

$$\frac{dP_l}{dz} = \rho_l g \quad (I.2)$$

Où  $\rho_l$  est la masse volumique du liquide. Puisque  $P_l = P_g - P_c$  (où  $P_c$  désigne la pression capillaire macroscopique), nous obtenons en supposant la pression de l'air uniforme:

$$-\frac{dP_c}{dz} = \rho_l g \quad (I.3)$$

Posons  $L_g$  la taille de la zone diphasique stabilisée par les effets de gravité. Pour un lit de particules monodisperses de taille caractéristique  $d$ , nous pouvons estimer  $\frac{dP_c}{dz} \approx \frac{4\sigma \cos \theta}{dL_g}$ , où  $\sigma$  est la tension superficielle et  $\theta$  l'angle de contact à l'équilibre.

Ceci mène à :

$$\frac{L_g}{d} \approx B^{-1} \quad (I.4)$$

Où  $B$  est le nombre de bond,  $B = \frac{d^2 \rho_l g}{4\sigma \cos \theta}$ . Dans cette étude nous allons considérer un échantillon de taille maximale  $L=0.1m$ . Pour l'eau,  $L_g \approx 0.1m$  correspond à  $d \approx 10^{-4} m$ . Cette dimension représente la borne supérieure en taille de billes pour le régime capillaire.

L'autre limite du régime capillaire est déduite par la compétition entre les effets capillaires et visqueux.

Posons  $e_{CR}$  le taux d'évaporation au début du séchage. En utilisant la loi de Darcy, nous obtenons :

$$\frac{e_{CR}}{\rho_l} \approx \frac{k}{\mu L_v} \left( \frac{4\sigma \cos(\theta)}{d} \right) \quad (I.5)$$

Où  $L_v$  est la dimension de la zone diphasique résultant de la compétition entre les effets visqueux et de capillarité,  $\mu$  est la viscosité dynamique de l'eau. A partir de l'équation (I.5), on peut écrire :

$$\frac{L_v}{d} \approx Ca^{-1} \quad (I.6)$$

Où  $Ca$  est le nombre capillaire,  $Ca \approx \frac{\mu e_{CR}}{\rho_l 4\sigma \cos \theta f(\varepsilon)}$ , dans lequel  $k$  a été estimée avec la

formule de Carman –Kozeny :  $k = d^2 f(\varepsilon)$ ,  $f(\varepsilon) = \frac{\varepsilon^3}{180(1-\varepsilon)^2}$ . Pour un échantillon de taille

maximale  $L \approx 0.1$  m, ceci impose  $dCa^{-1} \geq 0.1$  pour être dans le régime capillaire.

Combinant cette contrainte avec l'équation (I.1) conduit à la condition suivante :

$$dCa^{-1} \approx \frac{d\rho_l \delta 4\sigma \cos \theta f(\varepsilon)}{\mu \rho_g D \Delta c} \geq 0.1 \quad (I.7)$$

Où  $\Delta c = c_e - c_\infty$ ,  $c_e$  est la fraction massique de la vapeur d'eau à l'équilibre. Pour une température proche de 20°C, et  $c_\infty=0$ , ceci donne la condition  $d\delta \geq 10^{-11} \text{ m}^2$ . Ainsi, nous imposons dans ce qui suit  $d \geq 10^{-7} \text{ m}$  et  $\delta \leq 10^{-4} \text{ m}$ .

En résumé, nous nous limitons dans cette étude au régime capillaire. Pour cela nous choisissons donc des températures proches de 20°C, des dimensions de particules dans la gamme de  $[10^{-7}, 10^{-4}] \text{ m}$ , une échelle de longueur des transferts externes  $\delta \geq 10^{-4} \text{ m}$  et un échantillon de taille  $L \leq 0.1 \text{ m}$ .

### I.3- LE MODELE DE SECHAGE POUR LE REGIME CAPILLAIRE A L'ECHELLE DE DARCY

La théorie du séchage utilisée dans ce chapitre est principalement basée sur celle développée par Coussot (2000) et sur les études de séchage utilisant la théorie de percolation et les simulations de réseaux de pores, cf. Prat (2002).

Une caractéristique essentielle du modèle est de supposer que la saturation est uniforme dans la zone liquide. Cette hypothèse est en bon accord avec les simulations 3D sur réseau de pores présentées dans Le Bray et Prat (1999) pour le régime capillaire.

Depuis les travaux de Krisher (1963), l'évolution du taux de séchage  $e$  en fonction de la saturation du liquide est classiquement décrite en trois périodes principales.

### I.3.1- LA PERIODE A TAUX DE SECHAGE CONSTANT (CRP)

Pendant cette période, le taux d'évaporation est uniquement contrôlé par le transfert externe. La fraction massique de la vapeur d'eau à l'interface est la fraction massique de vapeur d'eau à l'équilibre  $c_e$  à la température considérée. Ainsi selon l'équation (I.1), le taux d'évaporation est donné par :

$$e_{CR} = \rho_g D \frac{(c_e - c_\infty)}{\delta} \quad (I.8)$$

L'évolution de la saturation moyenne en liquide (la saturation désigne la fraction volumique de l'espace des pores occupé par la phase liquide) est déduite de la conservation de la masse :

$$e_{CR} = -\frac{M_0}{A} \frac{dS}{dt} \quad (I.9)$$

Où  $M_0$  est la masse du liquide saturant le milieu poreux initialement ( $M_0 = AL\rho_l\varepsilon$ ),  $\rho_l$  est la masse volumique du liquide et  $\varepsilon$  la porosité du milieux poreux. Ceci donne:

$$S = 1 - \frac{Ae_{CR}}{M_0} t = 1 - \frac{e_{CR}}{L\varepsilon\rho_l} t \quad (I.10)$$

La CRP s'achève quand le transport de l'eau jusqu'à la surface du milieu poreux grâce aux forces capillaires ne peut plus compenser le flux d'évaporation. La saturation  $S_1$  marquant la fin de la CRP est donc donnée par :

$$e_{CR} \approx \frac{\rho_l k k_r(S_1)}{\mu L} \left( \frac{4\sigma \cos(\theta)}{d} \right) \quad (I.11)$$

$k_r$  est la perméabilité relative du liquide, qui peut être exprimée pour un empilement aléatoire de particules monodispersées de taille caractéristique  $d$  par  $k_r = \frac{(S - S_c)^3}{(1 - S_c)^3}$ , voir

Kaviany (1991).  $S_c$  est la saturation correspondent au second seuil de percolation (nous prenons  $S_c = 0.1$  dans toute cette étude).

Comme signalé par Van Brakel (1980), le taux d'évaporation n'est pas strictement constant durant la CRP, ce qui est aussi trouvé par les simulations sur réseaux de pores voir Le Bray et Prat (1999). Cependant la décroissance du taux de séchage est faible et donc considérer un taux d'évaporation constant est une bonne approximation.

Ainsi pendant cette phase,  $e$  ne varie que faiblement alors que la saturation de l'échantillon diminue significativement.

### I.3.2- PERIODE A TAUX DECROISSANT (FRP)

Cette deuxième phase du séchage, contrairement à la première, est caractérisée par la chute du taux d'évaporation.

Durant la FRP, nous supposons que le flux d'évaporation est contrôlé par le transport dans la phase liquide à l'intérieur de l'échantillon :

$$e_{FR} \approx \frac{\rho_l k k_r(S)}{\mu L} \left( \frac{4\sigma \cos(\theta)}{d} \right) \quad \text{avec } S_2 \leq S \leq S_1 \quad (I.12)$$

Où  $S_2$  est la saturation qui marque la fin de la FRP

Ici l'évolution de la saturation  $S$  est aussi déduite par simple conservation de la masse :

$$e_{FR} = -\frac{M_0}{A} \frac{dS}{dt} = -L\rho_l \varepsilon \frac{dS}{dt} \quad (I.13)$$

La méthode de détermination de  $S_2$  est décrite plus loin.

### I.3.3- PERIODE A FRONT RECESSIF (RFP)

Cette période est caractérisée par une évolution plus lente du taux d'évaporation que dans la FRP en raison du développement d'une zone sèche à partir de la surface de l'échantillon poreux. En supposant qu'une telle zone sèche est d'extension  $h$  et que la fraction de la vapeur massique est proche de  $c_e$  au niveau du front, la densité du flux de la vapeur s'écrit:

$$e_{RF} = \frac{\rho_g D}{h} (c_e - c_\infty) \left[ \frac{\frac{\varepsilon D^*}{D}}{1 + \frac{\varepsilon D^*}{D} \frac{\delta}{h}} \right] \quad (I.14)$$

Où  $D^*$  est le coefficient de diffusion apparent,  $\varepsilon D^* \approx \varepsilon^{1.4} D$  pour un empilement aléatoire de particules, cf. Whitaker (1999).

Supposons que la RFP commence “virtuellement” quand la saturation est  $S_0$ . Donc la saturation dans l'échantillon est simplement donnée en fonction de  $h$  par :

$$S = \left(1 - \frac{h}{L}\right) S_0 \quad (\text{I.15})$$

et émettons l'hypothèse raisonnable que la transition FRP/RFP se produit quand :

$$e_{FR} \approx e_{RF} \quad (\text{I.16})$$

$$\frac{de_{FR}}{dS} \approx \frac{de_{RF}}{dS} \quad (\text{I.17})$$

Comme nous allons le montrer dans la section I.3.4.2., la transition entre la saturation  $S_2$  et la saturation virtuelle initiale de la RFP  $S_0$  peut alors être déduite des équations (I.16) et (I.17).

La figure I.2 montre un exemple typique de reconstruction de la courbe de séchage.

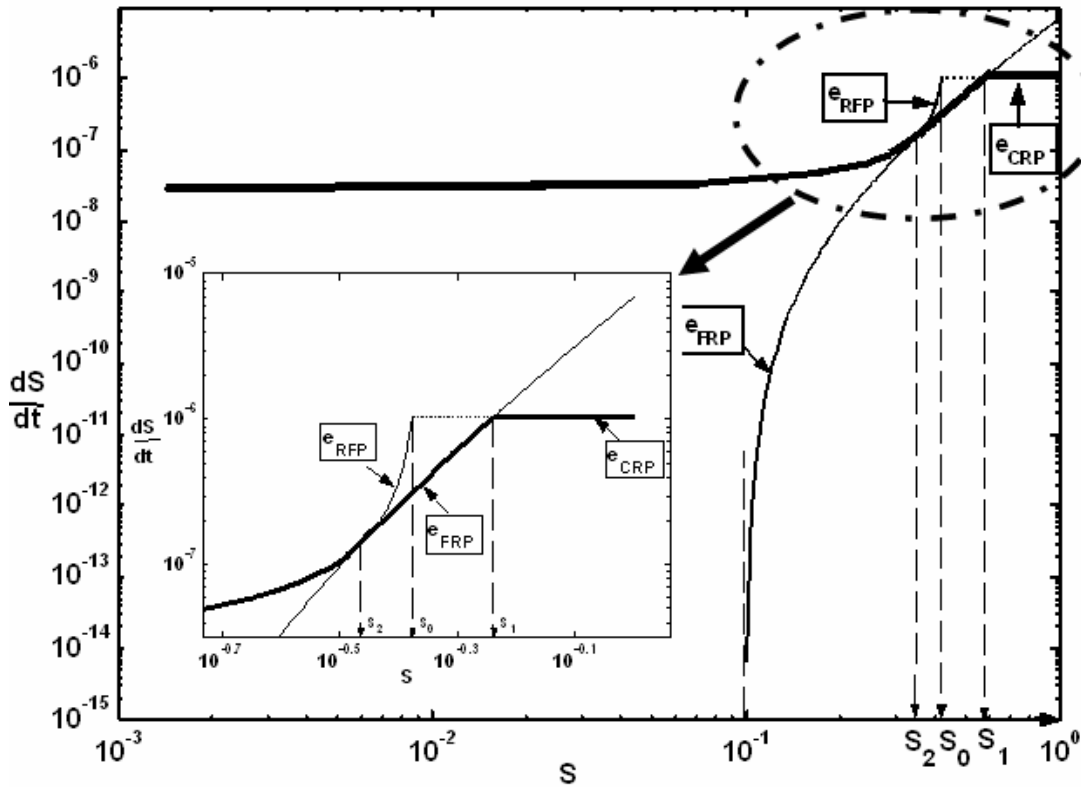


Figure I.2. Courbe de séchage ( $d=1e^{-6}m$ ,  $L=0.1m$ ,  $\delta=1.8e^{-3}m$ ,  $T=20^\circ C$ )



### I.3.4- EVOLUTION DE $S_1$ , $S_2$ , $S_0$

#### I.3.4.1- Evolution de $S_1$

De la définition de  $S_1$  ( $e_{CR}(S_1)=e_{FR}(S_1)$ ), on obtient aisément que :

$$S_1 = S_c + (1 - S_c) \left( Ca \left( \frac{L}{d} \right) \right)^{1/3} \quad (I.18)$$

En anticipant sur le cas où un sel est présent dans l'eau. Cette équation peut être exprimée comme suit :

$$S_1 = S_c + (1 - S_c) \left( Pe \left( \frac{\varsigma}{d} \right) \right)^{1/3} \quad (I.19)$$

où  $Pe = \frac{e_{CR} L}{\rho_1 \varepsilon D_s^*(1)}$ ,  $\varsigma = \frac{\varepsilon D_s^*(1) \mu}{4 \sigma \cos \theta f(\varepsilon)}$ ,  $f(\varepsilon) = \frac{\varepsilon^3}{180(1-\varepsilon)^2}$  et  $D_s^*(1)$  est le coefficient de diffusion effectif des ions dans le milieu poreux quand  $S=1$ .

L'évolution de  $S_1$  est illustrée sur la figure I.3. Comme on peut l'observer sur la figure I.3,  $S_1$  décroît avec la taille des particules et croît avec le nombre de Peclet. Ainsi pour une taille d'échantillon et des conditions d'écoulement externe données, la durée de la CRP croît avec le diamètre des particules.

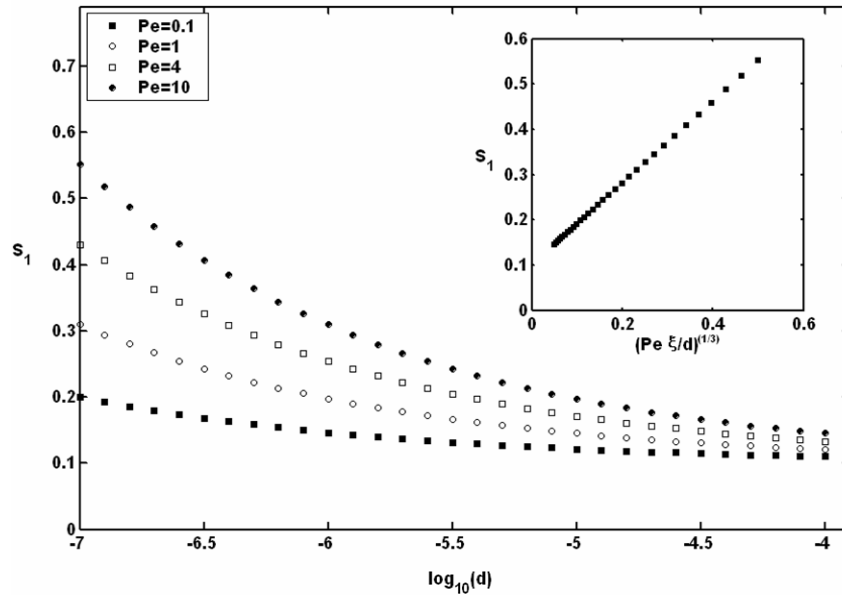


Figure I.3. Evolution de  $S_1$  en fonction de la taille des particules et le nombre de Peclet

### I.3.4.2- Evolution de $S_0$ et $S_2$

Les équations donnant  $S_2$  et  $S_0$  sont, comme nous l'avons expliqué dans la section I.3.3, les équations (I.16) et (I.17).

A la transition FRP/ RFP nous obtenons à partir de l'équation (I.15) :

$$h = \left(1 - \frac{S_2}{S_0}\right)L \quad (I.20)$$

En substituant les équations (I.12) et (I.14) dans (I.16) nous obtenons (sachant que  $D^* \approx \varepsilon^{1.4}D$ )

$$\frac{\rho_l k k_r(S_2)}{\mu L} \left( \frac{4\sigma \cos(\theta)}{d} \right) \approx \rho_g D(c_e - c_\infty) \left[ \frac{\varepsilon^{1.4}}{h + \varepsilon^{1.4}\delta} \right] \quad (I.21)$$

En utilisant l'équation (I.20) nous obtenons :

$$\frac{\rho_l k k_r(S_2)}{\mu L} \left( \frac{4\sigma \cos(\theta)}{d} \right) \approx \rho_g D(c_e - c_\infty) \left[ \frac{\varepsilon^{1.4}}{\left(1 - \frac{S_2}{S_0}\right)L + \varepsilon^{1.4}\delta} \right] \quad (I.22)$$

En dérivant l'équation (I.22) par rapport à  $S_2$  on obtient :

$$\frac{\rho_l k}{\mu L} \left( \frac{4\sigma \cos(\theta)}{d} \right) \frac{dk_r}{dS} \approx \rho_g D(c_e - c_\infty) \varepsilon^{1.4} L \left[ \left(1 - \frac{S_2}{S_0}\right)L + \varepsilon^{1.4}\delta \right]^{-2} S_0^{-1} \quad (I.23)$$

Les équations (I.22) et (I.23) sont les deux équations à résoudre pour déterminer les saturations critiques  $S_2$  et  $S_0$  sous la contrainte  $S_c \leq S_2 \leq S_1$ .

Les équations (I.22)-(I.23) peuvent être adimensionnées en y substituant la relation de Kozeny–Carman. On obtient alors:

$$\left[ \left(1 - \frac{S_2}{S_0}\right) + \varepsilon^{1.4} \frac{\delta}{L} \right] k_r(S_2) \approx Ca^* \quad (I.24)$$

$$S_0 \left[ \left(1 - \frac{S_2}{S_0}\right) + \varepsilon^{1.4} \frac{\delta}{L} \right]^2 \frac{dk_r}{dS} \approx Ca^* \quad (I.25)$$

$$\text{avec } Ca^* = \frac{\mu \rho_g \varepsilon D^* \Delta c}{\rho_l d 4 \sigma \cos \theta f(\varepsilon)}, \Delta c = c_e - c_\infty, f(\varepsilon) = \frac{\varepsilon^3}{(180(1-\varepsilon)^2)}$$

A partir des équations (I.24) et (I.25) nous obtenons après quelques manipulations algébriques :

$$S_0 = \frac{(S_2 - S_c) k_r(S_2)}{3Ca^*} \quad (I.26)$$

et

$$\frac{\left[1 + \varepsilon^{1.4} \left(\frac{\delta}{L}\right)\right]}{(1 - S_c)^3} (S_2 - S_c)^4 - 4Ca^* (S_2 - S_c) - 3Ca^* S_c = 0 \quad (I.27)$$

Dans la majorité des cas,  $\delta/L \ll 1$ . On peut donc déduire à partir de l'équation (I.27) que  $S_2$  dépend essentiellement de  $Ca^*$ , qui est fonction de  $\rho_g \Delta c / d$ , terme qu'il est commode

d'exprimer en fonction de l'humidité relative,  $\rho_g \Delta c / d \approx \frac{M_v P_{vs}(T)}{RT d} (1 - RH_\infty)$ .

Sous des conditions usuelles le facteur  $(1 - RH_\infty)$ , varie entre [0.3, 1]. Donc  $S_2$  et  $S_0$  dépendent surtout de la taille des particules  $d$ .

L'évolution typique de  $S_2$  et  $S_0$  est présentée sur la figure I.4.

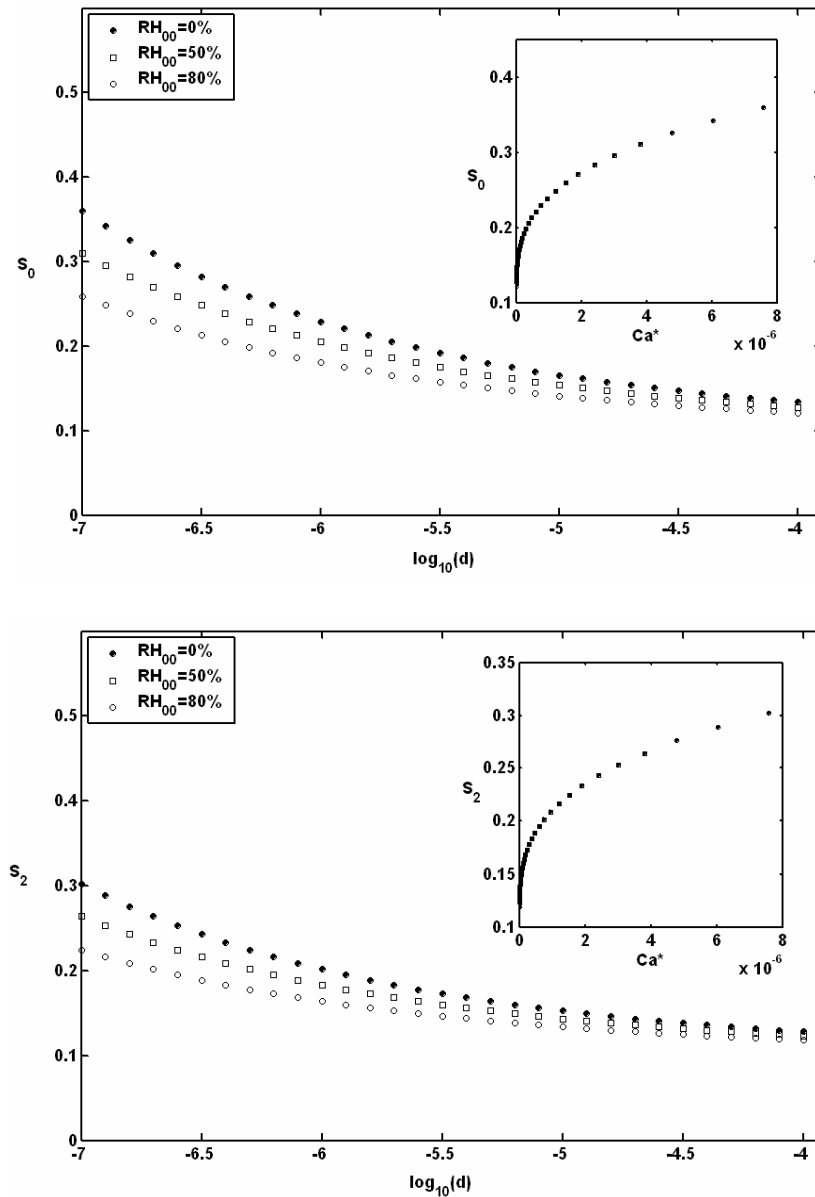


Figure I.4. Evolution de  $S_0$  et  $S_2$  en fonction de la taille des particules pour différentes humidités relatives

Les courbes se rassemblent sur une seule courbe lorsque  $S_0$  et  $S_2$  sont tracées en fonction de  $Ca^*$ .

### I.3.5- LES PROFILS DE VITESSE

Le champ de vitesse dans le liquide est important pour le problème de transport de sel considéré ci-dessous. En suivant une démarche similaire à celle développée dans Huinink et al. (2002.a), le profil de vitesse peut être déduit de la manière suivante :

On part de l'équation de conservation de masse qui s'écrit:

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z}(US) = 0 \quad (I.28)$$

En combinant les équations (I.9) ou (I.13) avec l'équation (I.28) et sachant que  $U(L) = 0$  on en déduit :

$$U(z) = \frac{Ae}{\varepsilon S M_0} (z - L) = \frac{e}{\varepsilon S \rho_1} \left( \frac{z}{L} - 1 \right) \quad (I.29)$$

Notons que  $U$  représente la vitesse moyenne dans les pores et non la vitesse de filtration de Darcy.

En substituant les équations (I.8) et (I.12) dans l'équation (I.29) on obtient :

$$U(z) = \frac{\rho_g D \Delta c}{\varepsilon \delta S \rho_1} \left( \frac{z}{L} - 1 \right) \quad \text{pour } S_1 \leq S \leq 1 \quad (I.30)$$

et

$$U(z) = \frac{k k_r(S)}{\mu \varepsilon S \rho_1} \frac{4 \gamma \cos \theta}{d} \left( \frac{z}{L} - 1 \right) \quad \text{pour } S_2 \leq S \leq S_1 \quad (I.31)$$

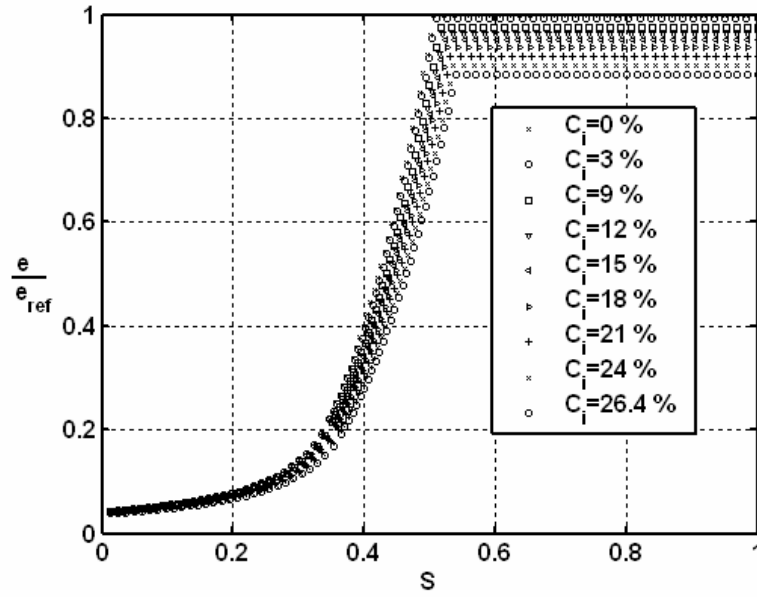
On peut noter que la vitesse est maximale à la surface du milieu poreux ( $z=0$ ).

Durant la RFP nous supposons, en accord avec Prat (2002), que le liquide est immobile (du moins en l'absence de sel, en présence de sel la variation de masse volumique de l'eau avec la concentration en sel induit une vitesse dans le liquide, ceci est discuté avec plus de détails dans la suite).

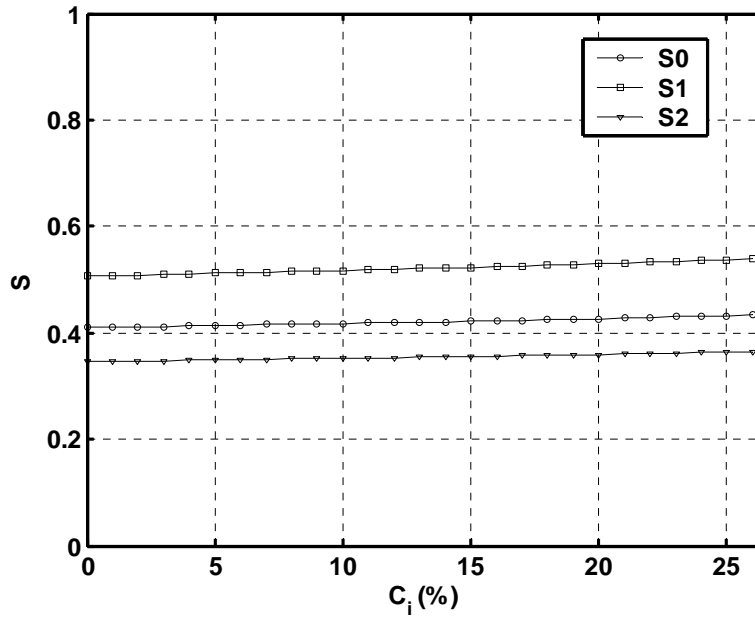
Les taux de séchage sont indépendants des dimensions des particules durant la CRP et la RFP et varient en fonction de  $d$  durant la FRP. Ce modèle du régime capillaire est qualitativement en bon accord avec les résultats expérimentaux reportés dans Prat (2002).

### I.3.6- LA RECONSTRUCTION DES COURBES DE SECHAGE

Quand le sel est présent dans la solution, la méthode de construction de la courbe de séchage peut être adaptée facilement en prenant en considération la variation de  $c_e$  avec  $C$ , (cf. Annexe I).



(a)



(b)

Figure I.5. (a)Exemple d'évolution des courbes de séchage  $d=10^{-6}$  m,  $L=0.01$  m,  $\delta = 1.610^{-3}$  m,  $c_{\infty}=0$ ,  $T=20^{\circ}\text{C}$ , (b) évolution de  $S_0$ ,  $S_1$  et  $S_2$  comme des fonctions de  $C_i$  pour  $d = 10^{-6}$  m,  $L = 0.01$  m,  $\delta = 1.610^{-3}$  m,  $c_{\infty}=0$ ,  $T=20^{\circ}\text{C}$ .

Cela nécessite le couplage du calcul de  $S$  et  $e$  avec la solution de l'équation de transport du sel qui est résolu numériquement comme il sera décrit dans la section I.6. Dans cette partie, nous décrivons les évolutions de la saturation et du taux d'évaporation pendant le séchage en anticipant donc quelque peu sur les paragraphes suivants en ce qui concerne

l'outil numérique utilisé dans cette section. Le but est ici de montrer que les saturations de transition  $S_1$ ,  $S_2$  et  $S_0$  dépendent faiblement de la concentration en sel (toutes autres choses égales par ailleurs en dehors de la concentration initiale en sel). Ceci permettra de les considérer donc comme constantes dans tout ce qui suit.

Nous déterminons ainsi  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_0$  comme il a été décrit dans la section I.3.4.

Pendant la CRP, la variation de  $S$  est donnée par l'équation (I.10) et celle de  $e$  est donnée par l'équation (I.8). La CRP s'achève à l'instant  $t_1$  ou  $S=S_1$  et donc d'après l'équation (I.10) on aura :

$$t_1 = \frac{(1-S_1)L\varepsilon\rho_1}{e_{CR}} \quad (I.32)$$

Pour reconstruire la FRP, nous combinons les équations (I.13) et (I.12). Cela nous a permis d'aboutir à:

$$L\rho_1\varepsilon \frac{dS}{dt} \approx -\frac{\rho_1 k k_r(S)}{\mu L} \left( \frac{4\sigma \cos(\theta)}{d} \right) = -e \quad (I.33)$$

L'équation (I.33) est explicitement intégrée et donne  $S(t)$  et  $e(t)$  jusqu'à  $S = S_2$  et  $t = t_2$ .

Durant la RFP, l'équation de conservation de la masse au niveau du front d'évaporation s'écrit :

$$e = \rho_1 \varepsilon S_0 \frac{dh}{dt} = \frac{\rho_g D}{h} (c_e - c_\infty) \left[ \frac{\frac{\varepsilon D^*}{D}}{1 + \frac{\varepsilon D^*}{D} \frac{\delta}{h}} \right] \quad (I.34)$$

Avec  $h$  à  $t=t_2$  donnée par :  $S_2 = (1 - \frac{h}{L})S_0$

L'équation (I.34) est résolue analytiquement et donne  $h(t)$ . Et à partir des équations (I.34) et (I.15), c'est-à-dire  $S = \left(1 - \frac{h}{L}\right)S_0$ ,  $S(t)$  et  $e(t)$  sont déterminés. La figure I.2 illustre un exemple d'une courbe de séchage reconstituée.

Bien que nous soyons principalement intéressés par la distribution de la concentration du sel pendant le séchage, il est clair que la présence du sel affecte le taux du séchage et par

conséquent l'évolution de saturation aussi bien que les saturations critiques  $S_1$ ,  $S_0$  et  $S_2$ . Avec nos hypothèses, l'impact est sur la fraction d'équilibre  $c_e$  qui diminue comme une fonction de  $C$ . Ceci est illustré dans la Figure I.5 qui montre la courbe de séchage et l'évolution de  $S_1$  et  $S_2$  comme fonctions de la concentration initiale du sel  $C_i$  pour  $d = 10^{-6}$  m,  $L = 0.01$  m,  $\delta = 1.6 \cdot 10^{-3}$  m,  $c_\infty = 0$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ . Notons que le calcul est arrêté dès que quelque part dans l'échantillon  $C = C_{\text{sat}}$  (concentration de saturation). Les résultats présentés dans la figure I.5 ont été obtenus numériquement comme nous l'avons susmentionné dans cette section.

A partir de la figure I.5 (b), on remarque que  $S_1$ ,  $S_2$  et  $S_0$  dépendent faiblement de la concentration donc dans tout ce qui suit, on les considère comme constantes. Les valeurs utilisées sont celles calculées pour  $C = 10^{-3}\%$  (choix totalement arbitraire sans conséquence particulière).

#### I.4- LA MODELISATION DU TRANSPORT DU SEL

Sous les hypothèses d'adsorption d'ions négligeable sur les parois des pores et d'électroneutralité, l'équation gouvernant le transport du sel dans la phase liquide s'écrit :

$$\frac{\partial \rho_l \varepsilon S C}{\partial t} + \frac{\partial \rho_l \varepsilon U S C}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \rho_l S \varepsilon D_s^* \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (\text{I.35})$$

où  $C$  est la fraction massique du sel dissous.  $D_s^*$  est le coefficient de diffusion effectif du sel dissous dans l'eau. Les résultats présentés dans la section I.6 indiquant le nombre de Peclet à l'échelle du pore, c'est-à-dire en utilisant  $d$  comme échelle de longueur, sont au mieux d'ordre 1. Les effets de dispersion mécanique sont donc négligés. Par ailleurs puisque la structure de la phase liquide varie dans le domaine poreux en fonction de la variation de la saturation, nous nous attendons à ce que  $D_s^*$  soit une fonction de  $S$ . Chose surprenante, cet effet est très souvent négligé et beaucoup d'auteurs ont simplement supposé  $D_s^* = D_s^*(1)$  où  $D_s^*(1)$  est le coefficient de diffusion effectif quand l'échantillon est totalement saturé, voir par exemple Ben Nasrallah et al. (1991), Buenfeld et al. (1995) et Huinink et al. (2002.a et b). Pour un lit de particule:  $D_s^*(1) \approx \varepsilon^{0.4} D_s$ , où  $D_s$  est le coefficient



de diffusion des ions dans l'eau,  $D_s = 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ . Les résultats numériques pour des réseaux de pores obtenus par Huinink et al (2003), indiquent que  $D_s^*$  varie d'une manière approximativement linéaire avec  $S$  :

$$D_s^* \approx \frac{S - S_c}{1 - S_c} D_s^* \quad (I.36)$$

L'équation (I.36) est valide tant que  $S$  n'est pas près de  $S_c$ . A proximité du seuil de percolation  $S_c$ , la distribution du liquide est fractale, ce qui mène à un coefficient de diffusion erroné, voir par exemple Stauffer et Aharony (1992). Dans la présente analyse, les effets particuliers qui sont associés à la formation d'un amas de percolation au voisinage de  $S_c$  sont ignorés. Il peut cependant être noté qu'à cause des effets visqueux  $S$  est en général supérieure à  $S_c$  quand la RFP est atteinte. Ce point mériterait néanmoins une étude spécifique.

On peut noter également que l'effet des films liquides est négligé dans les travaux de Huinink et al. (2003). Comme cela est montré dans Lim et al. (1998), les mesures de la variation de  $D_s^*$  avec  $S$  indiquent souvent un comportement non linéaire. Par ailleurs, l'hypothèse dans Lim et al. (1998) que la diffusion se produit, non seulement dans les pores interconnectés saturés par l'eau, mais aussi dans les films minces d'eau «adsorbés» est émise. Le modèle proposé dans Lim et al. (1998) a utilisé l'hypothèse que les films vont affecter la variation de  $D_s^*$  avec la saturation. Cependant, il est bien admis, cf. par exemple Laurindo et al. (1999) ou Yiotis et al. (2004), que deux types de films liquides peuvent être distingués : les films épais qui sont piégés par capillarité dans le coins de l'espace des pores et les films minces, dont l'épaisseur est de l'ordre d'un nanomètre, qui se forment quand le liquide est parfaitement mouillant sur la surface des pores.

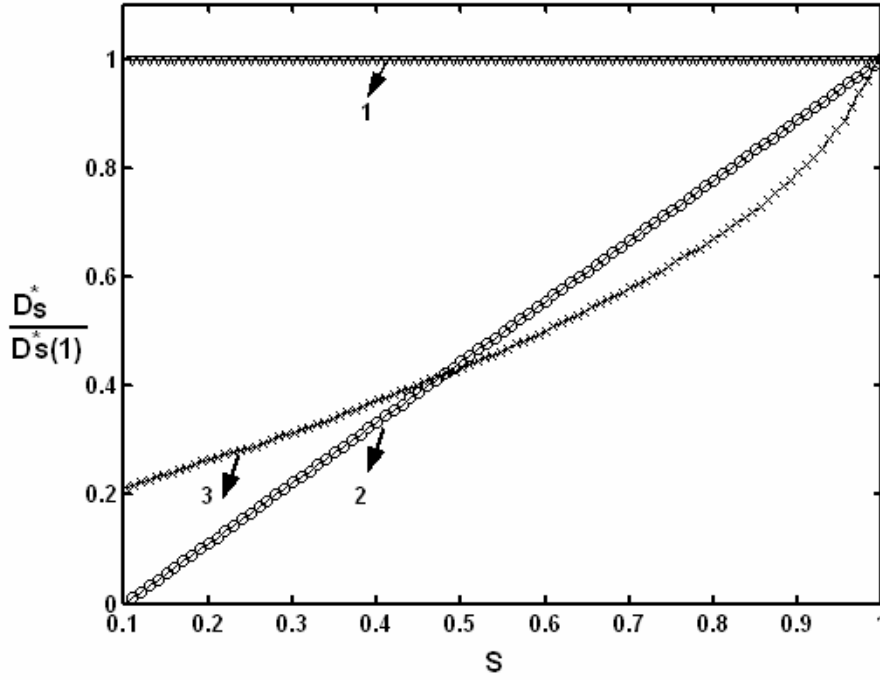


Figure I.6. Les trois modèles de  $D_s^*(S)$  considérés dans ce chapitre: 1) Constant:

$$D_s^* = D_s^*(1) = \text{cste}, \quad 2) \text{ Linéaire: } D_s^* \approx \frac{S - S_c}{1 - S_c} D_s^*(1), \quad 3) \text{ non-linéaire:}$$

$$D_s^* = (4.9S^5 - 11S^4 + 9.6S^3 - 3.6S^2 + 1.1S + 0.13)D_s^*(1) \quad (\text{basé sur les données de Lim et al. (1999) pour le potassium dans le cas du sable}).$$

Apparemment, dans Lim et al. (1999) on fait allusion aux films minces. Cependant, les films liquides épais représentent un chemin plus facile pour la diffusion que les films minces et donc leur importance pour la diffusion du sel mérite d'être considérée. Ici, comme exemple de comportement non linéaire du coefficient de diffusion, nous considérons les données présentées dans Lim et al. (1999) pour la variation du coefficient de diffusion du potassium en fonction de la saturation dans un sable. Comme illustré sur la figure I.6, ces données peuvent être représentées par un profil polynomial de la forme :

$$\frac{D_s^*}{D_s^*(1)} \approx 4.9S^5 - 11S^4 + 9.6S^3 - 3.6S^2 + 1.1S + 0.13. \quad (\text{I.37})$$

L'impact des trois modèles de l'évolution de  $D_s^*$  avec  $S$  (constant, linéaire, non-linéaire) est analysé dans la section I.6.1. Dans le reste de ce chapitre, et en dehors de la section 6.1 nous avons adopté la variation linéaire de  $D_s^*$  avec  $S$  donnée par l'équation (I.36).

Comme le sel ne peut pas s'échapper de la phase liquide, les conditions aux limites associées à l'équation (I.35) s'écrivent

$$\rho_1 \varepsilon USC - \rho_1 S \varepsilon D_s^* \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad \text{à } z=0, L(\text{CRP et FRP}) \quad (\text{I.38})$$

$$\text{où} \quad \rho_1 S \varepsilon D_s^* \frac{\partial C}{\partial z} = \rho_1 S \varepsilon C \frac{dh}{dt} \quad \text{à } z=h(\text{RFP}) \quad (\text{I.39})$$

$$-\rho_1 S \varepsilon D_s^* \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad \text{à } z=L(\text{RFP}) \quad (\text{I.40})$$

Initialement, nous supposons que la concentration du sel est uniforme:

$$C = C_i \text{ à } t = 0 \quad (\text{I.41})$$

Ignorant tout effet de supersaturation (d'après la littérature, la supersaturation nécessaire à la nucléation des cristaux est très faibles dans le cas du NaCl), nous supposons que, la cristallisation se produit quand la concentration de saturation  $C_{\text{sat}}$  est atteinte. Nous nous intéressons toutefois uniquement à l'évolution de la concentration du sel avant la cristallisation. La cristallisation n'est pas prise en compte dans ce chapitre.

## I.5- LA METHODE DE RESOLUTION

Dans cette section, nous présentons, pour chaque période du séchage la méthode de résolution développée:

### I.5.1- CRP, FRP

En substituant le champ de vitesse, dans les équations (I.35) et (I.38), on obtient :

$$\frac{\partial \rho_1 \varepsilon SC}{\partial t} + \frac{e}{\varepsilon \rho_1 S} \frac{\partial}{\partial z} \left( \rho_1 \varepsilon \left( \frac{z}{L} - 1 \right) SC \right) = \frac{\partial}{\partial z} \left( \rho_1 S \varepsilon D_s^* \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (\text{I.42})$$

$$e \left( \frac{z}{L} - 1 \right) C - \rho_1 S \varepsilon D_s^* \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \text{ à } z = 0, L \quad (\text{I.43})$$

avec  $e = e_{\text{CR}}$  (CRP) ou  $e = e_{\text{FR}}$  (FRP).

L'équation (I.42) est une équation de convection diffusion classique, que nous avons résolue en utilisant une méthode standard de volume fini avec un schéma en temps implicite et un schéma amont pour le terme convectif, cf. Patankar (1980). Après

quelques tests, nous avons typiquement utilisé un maillage de 10000 points régulièrement espacés. Le pas de temps dépend des conditions de séchage et varie entre 1s et 100s (Voir Annexe II).

### I.5.2- RFP

Le calcul de l'évolution de la distribution du sel durant la RFP est plus compliqué que celui durant la CRP et la FRP puisque le domaine de calcul varie en fonction du déplacement du front d'évaporation dans le milieu poreux. Nous devons d'abord déterminer la distribution des ions au début de la RFP. A partir de la conservation de la masse, nous obtenons:

$$C_{RF}\left(\frac{z}{L-h}\right) = C_{FR}\left(\frac{z}{L}\right) \quad (I.44)$$

Où  $C_{FR}(z)$  est le profil obtenu à la fin de la RFP, c'est-à-dire quand  $S = S_2$ .  $C_{RF}\left(\frac{z}{L-h}\right)$  est donc le profil de concentration qui doit être imposé dans la zone liquide, qui s'étend de  $z = h$  à  $z = L$  au début de la RFP. La position du front d'évaporation  $h$  est donnée par  $h = L\left(1 - \frac{S_2}{S_0}\right)$ .

L'équation à résoudre pendant la RFP devient :

$$\frac{\partial \rho_1 \varepsilon SC}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z}(\rho_1 \varepsilon SCU) = \frac{\partial}{\partial z}\left(\rho_1 S \varepsilon D_s^* \frac{\partial C}{\partial z}\right) \quad (I.45)$$

Cette équation est associée aux conditions aux limites et initiales exprimées par les équations (I.38), (I.39) et (I.40).

Une façon de résoudre numériquement le problème (I.44)-(I.45) est d'introduire un nouveau système de coordonnées en utilisant comme nouvelles variables d'espace et de temps les variables  $X = (L - z)/(L - h(t))$  et  $t = \tau$ . Le problème devient alors (voir Finkayson (1992) pour les détails) :

$$z_0^2 \frac{\partial \rho_1 \varepsilon SC}{\partial \tau} - X \dot{z}_0 z_0 \frac{\partial}{\partial X}(\rho_1 \varepsilon SC) = \frac{\partial}{\partial X}\left(\rho_1 \varepsilon S D_s^* \frac{\partial C}{\partial X}\right) + z_0 \frac{\partial}{\partial X}(\rho_1 \varepsilon SCU) \quad (I.46)$$

$$\frac{\partial \rho_1 S}{\partial \tau} - \frac{X \dot{z}_0}{z_0} \frac{\partial \rho_1 S}{\partial X} + \frac{1}{z_0} \frac{\partial}{\partial X} (\rho_1 U S) = 0 \quad (I.47)$$

$$\rho_\ell \varepsilon U z_0 S C - \rho_\ell S \varepsilon D_s^* \frac{\partial C}{\partial X} = 0 \quad (X=0) \text{ et } \rho_\ell \varepsilon U z_0 S C - \rho_\ell D_s^* \frac{\partial C}{\partial X} = \rho_\ell C \dot{z}_0 \quad (X=1) \quad (I.48)$$

avec quand la RFP commence :

$$C_{RF}(X) = C_{RF} \left( \frac{L-z}{L} \right) \quad (I.49)$$

où  $z_0 = L - h(t)$  et  $\dot{z}_0 = \frac{dz_0}{dt}$

Le problème (I.46)-(I.49) est résolu numériquement en utilisant la méthode des volumes finis, cf. par exemple Patankar (1980). Après quelques tests, un maillage de 10000 points espacés régulièrement et un pas de temps constant, pris entre 1s et 100s suivant les conditions considérées, se sont montrés satisfaisants (voir Annexe II).

## I.6- RESULTATS

### I.6.1- ANALYSE DE SENSIBILITE

Dans cette section, une analyse de sensibilité est effectuée dans le but d'estimer l'influence de la variation de la viscosité, de la masse volumique et de la pression de vapeur à l'équilibre avec la concentration en ions (les variations de ces propriétés en fonction de la concentration en sel sont présentées dans l'Annexe I) ainsi que l'influence de la variation du coefficient de diffusion en fonction de la saturation. Dans ce but, des simulations ont été réalisées pour  $C_i = 10^{-3}\%$ ,  $Pe = 15$ ,  $L = 0.01m$ ,  $d = 10^{-5}m$ ,  $\delta = 7.810^{-4}m$ ,  $c_\infty = 0$ ,  $T = 20^\circ C$ . Le nombre de Peclet qui mesure la compétition entre les effets convectifs et diffusifs est celui à  $t=0$ , c'est-à-dire  $Pe = \frac{U_{\max}(t=0)L}{D_s^*(1)}$ . La figure I.7

montre l'évolution de  $C(z_f)/C_i$ , où  $z_f = 0$  durant la CRP et la FRP et  $z_f = h(t)$  durant la RFP pour les conditions reportées dans le tableau I.1 ( $z_f$  est donc la position du front d'évaporation). Dans le cas SA1, la viscosité, la masse volumique du liquide et la pression partielle de vapeur d'eau à l'équilibre sont fonction de  $C$ ,  $D_s^*(S)$  est donnée par l'équation (I.36). Le cas SA2 correspond à un coefficient de diffusion effectif du sel

constant ( $D_s^*(S) = D_s^*(1)$ ) avec la viscosité, la pression de la vapeur saturante et de la masse volumique de la solution également constantes. Dans le cas SA3 le coefficient de diffusion effectif est donné par l'équation (I.36) et la viscosité, la pression de la vapeur saturante et la masse volumique de la solution sont considérées comme constantes. Le cas SA4 correspond à un coefficient de diffusion effectif donné par l'équation (I.36), la viscosité et la pression de la vapeur saturante constantes et la masse volumique variable en fonction de la concentration du sel C.

	SA1	SA2	SA3	SA4
Viscosité	$\mu(C)$	$\mu(C) = \text{cte}$	$\mu(C) = \text{cte}$	$\mu(C) = \text{cte}$
Masse volumique	$\rho_\ell(C)$	$\rho_\ell(C) = \text{cte}$	$\rho_\ell(C) = \text{cte}$	$\rho_\ell(C)$
Fraction massique de vapeur à l'équilibre	$c_e(C)$	$c_e(C) = \text{cte}$	$c_e(C) = \text{cte}$	$c_e(C) = \text{cte}$
Coefficient de diffusion effectif du sel $D_s^*(S)$	Eq. (I.36)	$D_s^*(S) = D_s^*(1)$	Eq. (I.36)	Eq. (I.36)

Tableau I.1. Analyse de sensibilité

Comme on peut le voir sur la figure I.7, le paramètre le plus influant est de loin  $D_s^*(S)$  avec une erreur possible sur la prédiction de la concentration des ions au front d'évaporation d'un ordre de grandeur quand la variation de  $D_s^*$  avec S est ignorée. Ceci est aussi illustré sur la figure I.8, où l'évolution de  $C(z_f)/C_i$  durant le séchage pour les trois modèles de  $D_s^*(S)$  est comparée. Ces résultats indiquent clairement qu'une modélisation convenable de  $D_s^*$  en fonction de S est nécessaire afin de prédire l'évolution de la concentration des ions durant le séchage.

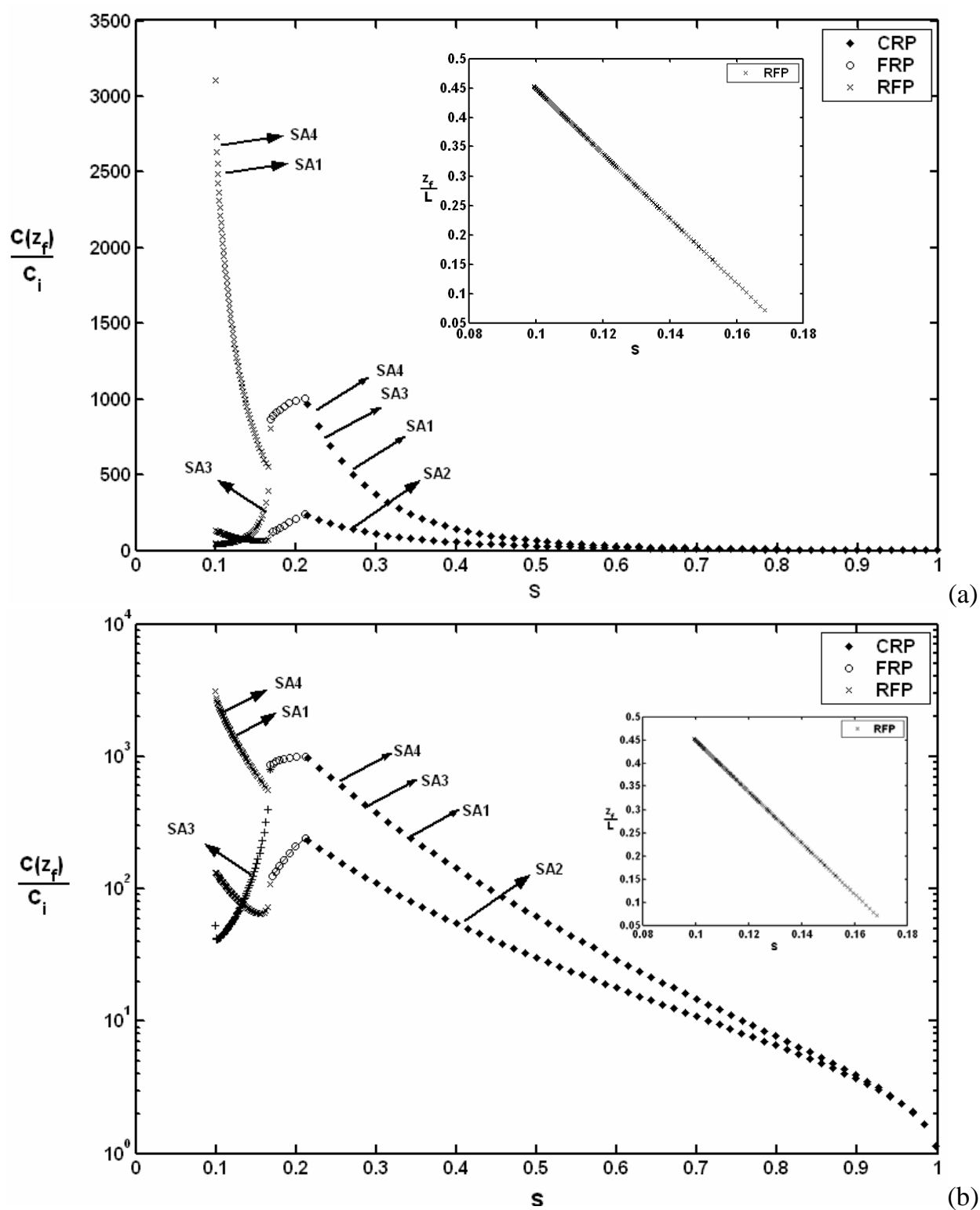


Figure I.7. Analyse de Sensibilité. Evolution de  $C(z_f)/C_i$  en fonction de la saturation  $S$ .

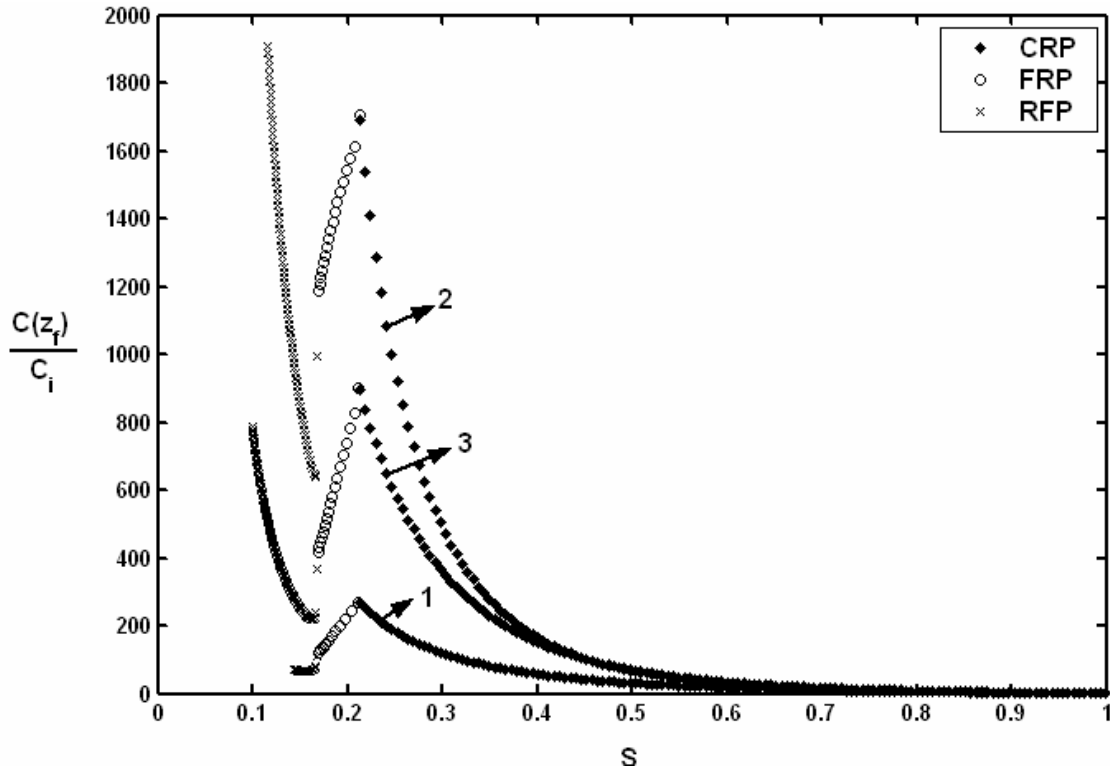


Figure I.8. Analyse de sensibilité. Evolution de  $C(z_f)/C_i$  en fonction de  $S$  pour différentes fonctions de variation du coefficient de diffusion effectif avec la saturation:

$$1) D_s^* = D_s^*(1) = \text{cste}, 2) D_s^* \approx \frac{S - S_c}{1 - S_c} D_s^*(1), 3) \frac{D_s^*}{D_s^*(1)} = 4.9S^5 - 11S^4 + 9.6S^3 - 3.6S^2 + 1.1S + 0.13$$

Le second paramètre le plus influant est la masse volumique comme cela est illustré par la figure I.7. Cependant, la sensibilité à la masse volumique est uniquement significative durant la RFP. Comme nous l'avons montré dans la figure I.7, la dépendance de  $\rho_l$  avec  $C$  peut être ignorée durant la CRP et la FRP. Durant la RFP, la variation de  $\rho_l$  avec  $C$  induit un transport convectif vers le front d'évaporation. Il en résulte que la concentration des ions au front  $C(z_f)/C_i$  croît durant la RFP. En revanche, quand cet effet convectif est ignoré, c'est-à-dire quand la variation de  $\rho_l$  avec  $C$  est ignorée, la diffusion tend à homogénéiser la concentration, ce qui mène à une décroissance de  $C(z_f)/C_i$  durant la RFP. Durant la CRP et la FRP, les vitesses associées à la variation de  $\rho_l$  avec  $C$  sont négligeables devant les vitesses induites par le processus d'évaporation, ce qui explique pourquoi l'effet est important uniquement pendant la RFP.



Dans le reste de ce chapitre, les simulations sont réalisées en tenant compte de la variation de la viscosité, de la masse volumique et de la pression de vapeur d'eau à l'équilibre en fonction de la concentration et avec le coefficient de diffusion effectif variant linéairement en fonction de la saturation selon l'équation (I.36).

### I.6.2- L'EVOLUTION DU NOMBRE DE PECLET

Un paramètre clé de l'analyse du transport du sel est le nombre de Peclet  $Pe$ , qui mesure la compétition entre les effets convectifs et diffusifs. Comme nous l'avons expliqué auparavant, le nombre de Peclet change durant le séchage et il n'est donc pas suffisant en

général d'évaluer  $Pe$  à  $t=0$ . Dans ce qui suit,  $Pe = \frac{U_{\max}(t=0)L}{D_s^*(1)}$  est le nombre de Peclet

caractérisant la compétition entre les effets convectifs et diffusifs au début du séchage

alors que  $Pe^* = \frac{U_{\max}L}{D_s^*}$  est le nombre de Peclet pour  $t>0$ . Quand  $Pe^* < 1$ , durant le

séchage, la concentration des ions est quasi uniforme spatialement à cause de la diffusion.

Quand  $Pe^* > 1$ , des concentrations d'ions plus importantes sont attendues au niveau du front d'évaporation (c'est à la surface du milieu poreux durant la CRP et la FRP).

L'équation (I.29) indique que  $U$  varie linéairement avec  $z$  et son maximum est à la surface du milieu poreux. Nous prenons  $U_{\max}$  comme référence de vitesse avec  $U_{\max} = U(0) = \frac{e}{\varepsilon \rho_1}$ . Dans ce problème,  $Pe^*$  varie durant le séchage puisque  $U_{\max}$  et

$D_s^*$  varient. En combinant les équations (I.11), (I.12) et (I.36) nous obtenons :

$$\frac{Pe^*}{Pe} = \frac{k_r(S)}{k_r(S_1)} \frac{(1-S_c)}{S(S-S_c)} \quad \text{avec } k_r(S) = k_r(S_1) \quad \text{quand } S \geq S_1 \quad (I.50)$$

L'équation (I.50) est applicable tant que  $S \geq S_2$ , c'est à dire durant la CRP et la FRP.

A partir de l'équation (I.50) et de l'expression de la perméabilité relative en fonction de  $S$

$\left( k_r = \frac{(S-S_c)^3}{(1-S_c)^3} \right)$ , on obtient :

$$\frac{d(Pe^*/Pe)}{dS} < 0 \quad \text{durant la CRP et} \quad \frac{d(Pe^*/Pe)}{dS} > 0 \quad \text{durant la FRP} \quad (I.51)$$

Comme  $\frac{dS}{dt} < 0$ , nous concluons que  $\frac{Pe^*}{Pe}$  atteint un maximum à la fin de la CRP, c'est-à-dire quand  $S = S_1$  :

$$\left( \frac{Pe^*}{Pe} \right)_{\max} = \frac{(1 - S_c)}{S_1(S_1 - S_c)} \quad (I.52)$$

où  $S_1$  est donnée par l'équation (I.19).

Il est à signaler que l'équation (I.19) ne tient pas compte de l'effet du sel sur  $c_e$  qui induit une décroissance de  $e_{CR}$  durant la CRP. Cet effet est pris en compte dans les simulations numériques. Cependant, l'équation (I.19) est suffisante pour indiquer qualitativement l'influence de  $Pe$  et  $d$ .

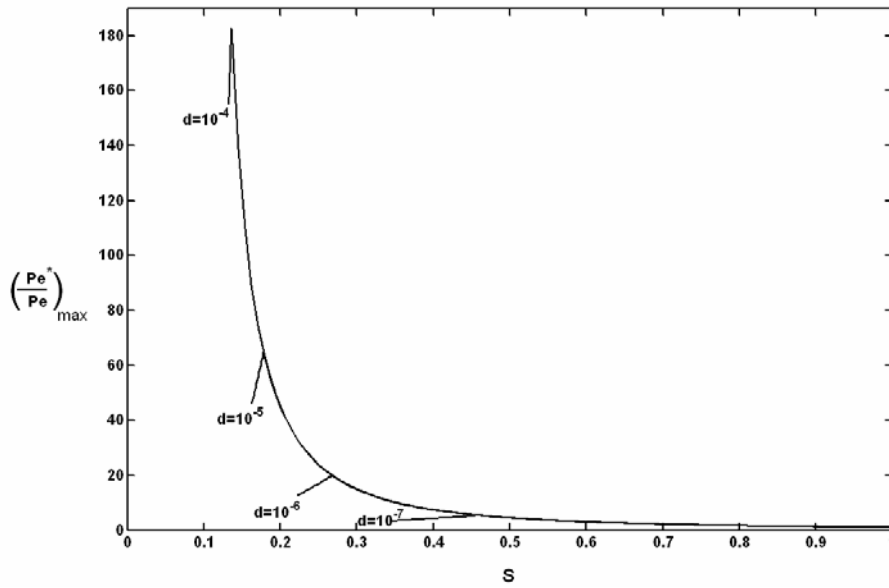


Figure I.9. La variation de  $\left( \frac{Pe^*}{Pe} \right)_{\max}$  en fonction de  $S$  pour différents  $d$ .

En combinant les équations (I.19) et (I.52) nous obtenons :

$$\left( \frac{Pe^*}{Pe} \right)_{\max} = \frac{1}{\left( S_c + (1 - S_c) \left( Pe \frac{S}{d} \right)^{1/3} \right) \left( Pe \frac{S}{d} \right)^{1/3}} \quad (I.53)$$

La variation de  $\left(\frac{Pe^*}{Pe}\right)_{\max}$  en fonction de  $d$  est montrée sur la figure I.9. Le nombre de Peclet peut croître d'un facteur supérieur à 10 durant la CRP. L'influence de la dimension des particules sur la variation de  $\left(\frac{Pe^*}{Pe}\right)_{\max}$  est importante. Ainsi, cette variation peut être d'un facteur supérieur à 10 sur la plage des diamètres étudiés. Nous concluons donc que l'estimation de  $Pe$  au début du séchage n'est pas suffisante pour évaluer l'impact de l'effet convectif. On doit prendre en compte la variation de  $Pe^*$ . Cependant, l'équation (I.53) indique bien que  $Pe$  est un paramètre important du problème. Il est, par conséquent, intéressant d'évaluer la gamme de  $Pe$  représentative du séchage lent. Combinant la définition de  $Pe$  avec l'équation (I.30) conduit à:

$$Pe = \frac{\rho_g D \Delta c L}{\varepsilon \delta \rho_l D_s^*(1)} \quad (I.54)$$

Pour  $\delta$  dans la gamme  $10^{-4}$ - $10^{-2}$  m,  $D=2.5 \cdot 10^{-5}$  m<sup>2</sup>/s,  $\rho_g = 1.19$  kg/m<sup>3</sup>,  $c_e=0.0144$ ,  $c_\infty=0$  et  $L=0.1$ m ou  $L=0.01$  m, on obtient les valeurs représentées dans le Tableau I.2. Comme on peut le voir  $Pe$  est typiquement plus grand que un. Ainsi, on s'attend à une surconcentration au niveau du front d'évaporation pour les conditions de séchage ordinaires à la température ambiante. De faibles nombres de Peclet sont possibles à cette température uniquement si l'humidité relative, dans l'air externe, est assez élevée, c'est-à-dire au dessus de 75%.

$\delta$ (m)	T (°C)	$e_{CR}/\rho_\ell$ (m/s)	Pe (L=0.1 m)	Pe (L=0.01 m)
$10^{-4}$	20	$4.17 \cdot 10^{-6}$	1170	117
$10^{-3}$	20	$4.17 \cdot 10^{-7}$	117	11.7
$10^{-2}$	20	$4.17 \cdot 10^{-8}$	11.7	1,17
$10^{-4}$	5	$1,54 \cdot 10^{-6}$	433	43,3
$10^{-3}$	5	$1,54 \cdot 10^{-7}$	43	4,3
$10^{-2}$	5	$1,54 \cdot 10^{-8}$	4,3	0,43

Tableau I.2.  $Pe$  en fonction de  $\delta$  et  $L$  ( $RH_\infty=0.$ )

Système	S0	S1	S2	d (10 <sup>-5</sup> m)	RH <sub>∞</sub> (%)	δ (10 <sup>-3</sup> m)	L (10 <sup>-2</sup> m)
SY1	0.173	0.178	0.163	1	2	5	2.2
SY2	0.181	0.224	0.163	1	75	5	8.5
SY3	0.179	0.199	0.163	1	53	1.1	1
SY4	0.175	0.183	0.163	1	20	1.87	1
SY5	0.177	0.191	0.163	1	39	5	3.5
SY6	0.180	0.206	0.163	1	59	5	5.5

Tableau I.3 Différents systèmes avec le même nombre de Peclet initial  $Pe$

Comme indiqué auparavant, l'équation (I.53) ne prend pas en compte la réduction de  $c_e$  avec la concentration en ions. Cet effet peut être important et conduit à la conclusion intéressante que des systèmes caractérisés par le même nombre de Peclet  $Pe$  (voir Annexe III) peuvent présenter des comportements différents même durant la CRP. Pour illustrer qualitativement cet effet, des simulations ont été réalisées pour les systèmes décrits dans le tableau I.3 où  $RH_\infty$  est l'humidité relative dans l'air ambiant. Tous ces systèmes sont caractérisés par le même nombre de Peclet  $Pe = 5$ . Comme dans Huinink et al. (2002.a), l'extension de la zone de surconcentration est définie par :

$$\frac{\Sigma}{L} = \frac{1}{L} \frac{\int_0^{z'_0} \delta C z dz}{\int_0^{z'_0} \delta C dz} \quad (I.55)$$

où  $\delta C = (C - \langle C \rangle)$ ,  $\langle C \rangle$  est la concentration moyenne des ions dans le milieu poreux. Cette concentration moyenne est donnée par  $\langle C \rangle = \frac{1}{(L - z_f)} \int_{z_f}^L C dz \approx C_i / S$  ;  $z'_0$  est la position dans le milieu poreux où  $C(z) = \langle C \rangle$ . Comme le montre la figure I.10, l'extension de la zone de surconcentration varie significativement selon le système considéré. Comme illustré sur la figure I.10, l'extension maximale décroît avec  $RH_\infty$ . Ceci mène à des évolutions différentes du nombre de Peclet effectif et par conséquent à des différences dans l'évolution du champ de concentration durant la CRP.

Il est intéressant de constater que, l'évolution de  $\frac{\Sigma}{L}$  devient insensible à  $RH_{\infty}$  durant la FRP (comme cela est illustré sur la figure I.10). Ceci est cohérent avec l'équation (I.12), qui est indépendante de  $RH_{\infty}$ . Bien que cela n'est pas montré ici, l'évolution de  $\frac{\Sigma}{L}$  durant la RFP est aussi sensible à  $RH_{\infty}$  ce qui est cohérent avec l'équation I.14.

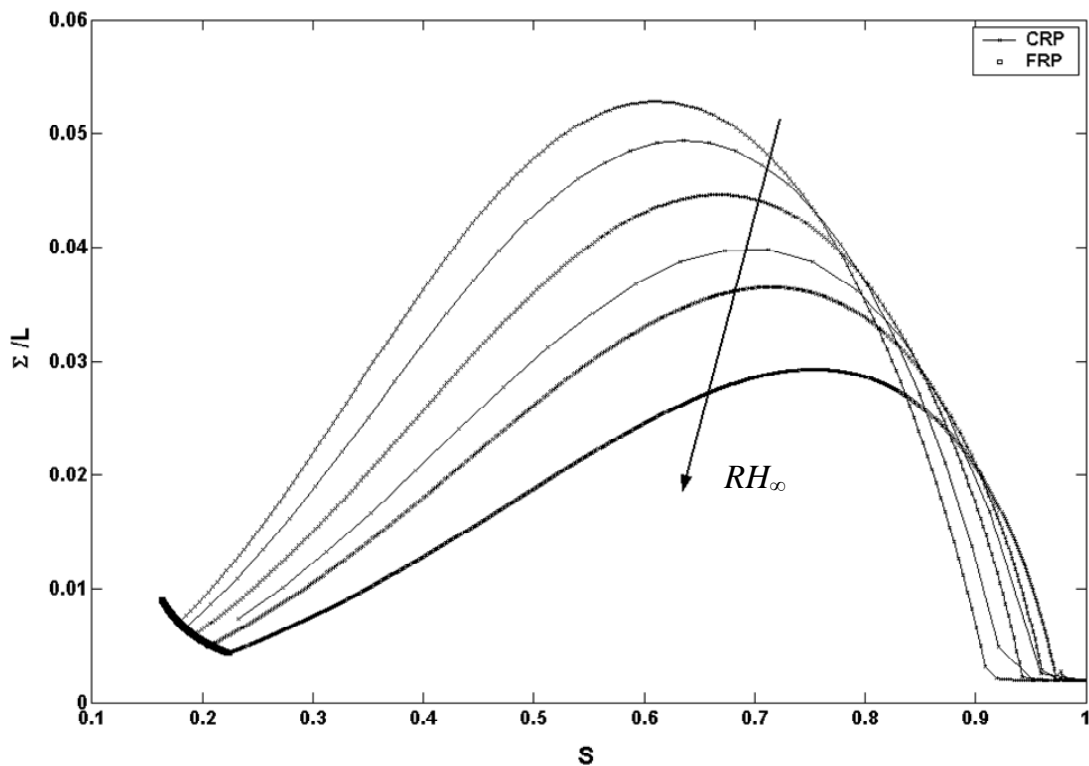


Figure I.10. Evolution de l'extension de la zone de surconcentration pour différents systèmes caractérisés par le même nombre de Peclet initial ( $Pe=5$ , voir Tableau I.3).

### I.6.3- LA LIMITE BAS PECLET ( $Pe^* \ll 1$ )

De la définition du nombre de Peclet,  $Pe = \frac{eL}{\varepsilon \rho_1 D_s^*}$ , on déduit que  $Pe < 1$  correspond

à  $U = e/\rho_1 < \varepsilon D_s^*/L$ . Avec  $D_s^* \approx 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $L = 0.1 \text{ m}$  et  $\varepsilon \approx 0.4$ , ceci donne  $U \leq 10^{-8} \text{ m/s}$ .

Ceci correspond typiquement à l'évaporation pour une température significativement inférieure à  $20^\circ\text{C}$  avec une faible convection externe. Pour de tels flux d'évaporation très

faibles, on s'attend que la CRP s'étende jusqu'à  $S \approx S_c$ , c'est-à-dire  $S_c = S_1 = S_2$ , ce qui correspond à transition directe de la CRP à la RFP se produisant au voisinage de  $S_c$ .

En approchant  $S_c$  la fragmentation de la phase liquide en amas isolés devient un phénomène important, Le Bray et Prat (1999). Cet aspect n'est pas pris en considération dans l'approche continue considérée dans ce chapitre, mais il sera discuté dans la section I.7. Quand  $Pe \ll 1$ ,  $w = \rho_l \varepsilon SC$  demeure constant et spatialement uniforme pendant le séchage. La cristallisation se produit, pour un milieu initialement saturé, quand  $C = C_{sat}$ , soit quand  $S = S_{sat} = \frac{C_i}{C_{sat}}$ .

L'intérêt particulier est de savoir si la cristallisation prend place à l'intérieur du milieu poreux ou à la surface. Ici la cristallisation doit donc se produire en dessous de la surface quand ( $S_{sat} \leq S_c$ ). A partir de l'équation (I.15) nous obtenons la position du front  $h_c$ , quand la cristallisation se produit pour  $S_{sat} \leq S_c$  :

$$\frac{h_c}{L} \approx \left(1 - \frac{S_{sat}}{S_c}\right) = \left(1 - \frac{C_i}{C_{sat} S_c}\right) \quad (I.56)$$

A partir de l'équation (I.56), il peut être remarqué d'une part que l'on doit avoir  $C_i < S_c C_{sat}$ , pour que la cristallisation puisse se produire en profondeur et d'autre part que  $h_c / L$  varie linéairement avec  $\frac{C_i}{C_{sat}}$ .

Bien que le nombre Peclet soit petit; il n'est pas nul. Par conséquent, nous attendons une concentration de sel légèrement plus grande à la surface de l'échantillon (si  $C_{sat}$  est atteinte pendant la CRP ou la FRP) ou dans la région du front récessif (si  $C_{sat}$  est atteint pendant la RFP). Il est donc raisonnable de penser que même pour ces conditions de très faibles Pécelt la cristallisation s'opérera de façon privilégiée au voisinage du front d'évaporation.

#### I.6.4- $Pe \approx 1$ OR $Pe > 1$

Dans cette section, nous étudions l'évolution de la distribution de la concentration des ions pendant le séchage pour une humidité relative externe donnée  $RH_\infty$ . Pour les simulations nous avons pris  $RH_\infty = 0$  et  $T = 20^\circ\text{C}$

##### I.6.4.1- Evolution De La Concentration De Sel Pendant La CRP

La CRP s'achève à l'instant  $t_1$  donné par l'équation (I.32).

En utilisant  $L$  comme longueur caractéristique et  $t_1$  comme échelle de temps, l'équation (I.42) peut être écrite sous forme adimensionnelle comme suit :

$$\frac{SP_e^*}{(1-S_1)} \frac{\partial W}{\partial \tau} + P_e^* \frac{\partial}{\partial Z} (W(Z-1)) = \frac{\partial^2 W}{\partial Z^2} \quad (\text{I.57})$$

où  $\tau = t/t_1$ ,  $Z = z/L$ ,  $W = (\rho_l \varepsilon SC)/(\rho_l \varepsilon C_i)$ ;  $C_i$  est la concentration du sel à  $t=0$ . Les conditions aux limites s'écrivent sous formes adimensionnelles :

$$P_e^* (Z-1)W - \frac{\partial W}{\partial Z} = 0 \quad \text{à } Z=0,1 \quad (\text{I.58})$$

Comme  $\frac{P_e^*}{P_e} = \frac{(1-S_c)}{S(S-S_c)}$ , les équations (I.57) et (I.58) s'expriment durant la CRP :

$$\frac{S}{(1-S_1)} \frac{\partial W}{\partial \tau} + \frac{\partial}{\partial Z} (W(Z-1)) = \frac{S}{P_e} \frac{(S-S_c)}{(1-S_c)} \frac{\partial^2 W}{\partial Z^2} \quad (\text{I.59})$$

$$(Z-1)W - \frac{S}{P_e} \frac{(S-S_c)}{(1-S_c)} \frac{\partial W}{\partial Z} = 0 \quad \text{à } Z=0,1 \quad (\text{I.60})$$

où  $S = 1 - (1-S_1)\tau$  et  $0 \leq \tau \leq 1$ . D'après l'équations (I.19),  $S_1$  varie linéairement avec  $(Pe/d)^{1/3}$ , si on néglige l'effet de la concentration du sel sur  $c_e$  comme discuté après l'équation (I.52). Dans ces conditions, la distribution du sel à la fin de la CRP dépend de  $Pe$  et  $Pe/d$ . Aussi pour une dimension donnée des particules, la distribution du sel dépend uniquement de  $Pe$  (nous rappelons que l'humidité relative externe  $RH_\infty$  est supposée invariable partout dans cette section). L'influence de  $Pe$  dans ce cas est discutée en détail dans Huinink et al. (2002.a), sans prendre cependant en considération la variation de

$D_s^*$  avec  $S$ . Comme nous l'avons discuté dans la section I.6.1, ce dernier effet est cependant très important et est inclus dans nos simulations.

#### I.6.4.2- Evolution De La Concentration Du Sel Durant La FRP Et RFP

La FRP commence à  $t = t_1$  et s'achève approximativement quand  $S = S_2$ .

Comme  $\frac{d(Pe^*)}{dS} > 0$  durant la FRP, on s'attend à ce que le degré de non-uniformité du profil de la concentration diminue pendant la FRP (et naturellement que la concentration moyenne augmente). Quand la RFP est atteinte, la concentration des ions est généralement non uniforme.

Bien qu'un effet convectif soit induit par la variation de la masse volumique du liquide, on s'attend à ce que le degré de non uniformité de la concentration des ions décroît durant la RFP à cause de la diffusion. Ce comportement général est illustré à travers les résultats de simulations présentées dans ce qui suit.

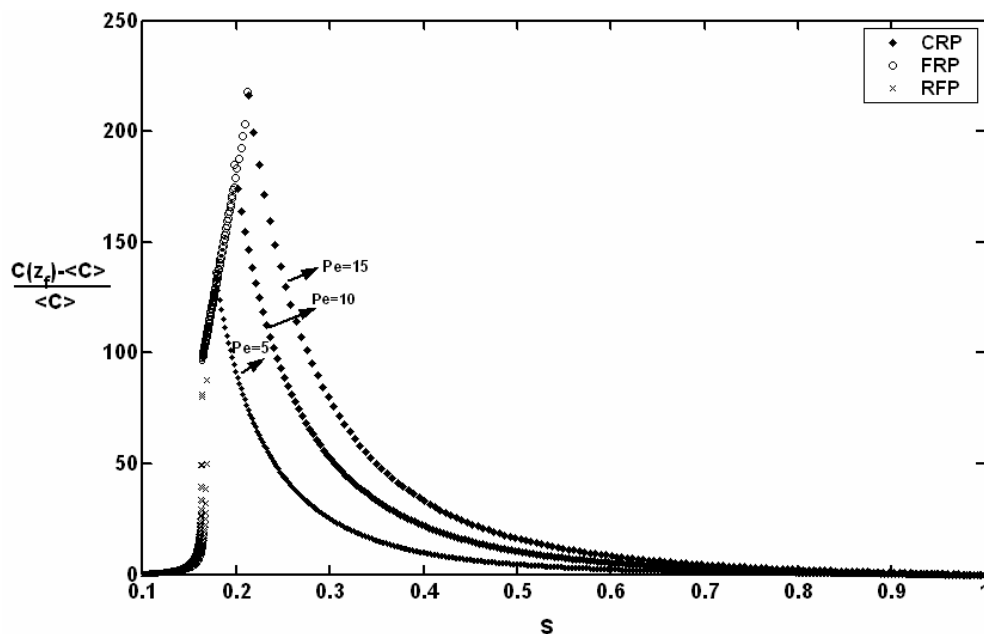


Figure I.11. Exemple de la variation du degré de non\_uniformité  $\frac{C(z_f) - \langle C \rangle}{\langle C \rangle}$  en fonction de la saturation  $S$ .



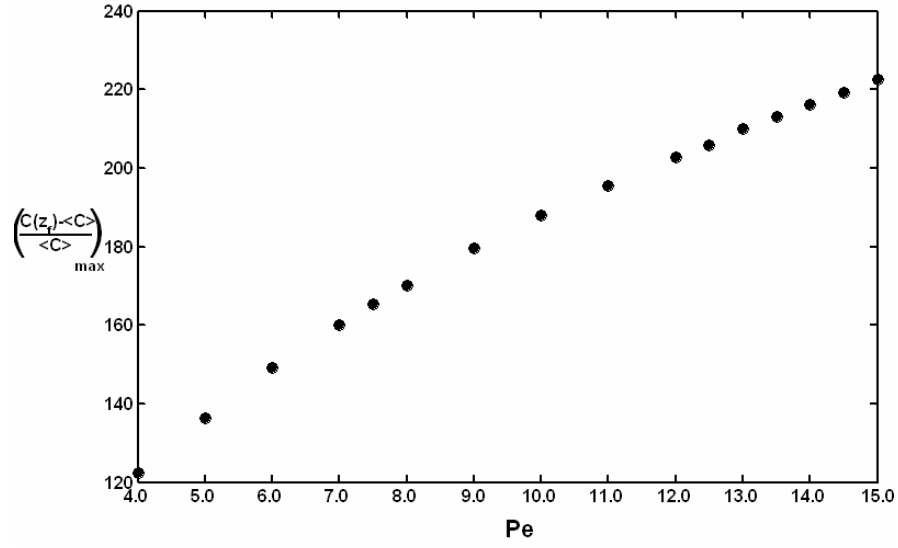


Figure I.12. Evolution de  $\left(\frac{C(z_f) - \langle C \rangle}{\langle C \rangle}\right)_{\max}$  en fonction de  $Pe$  (pour  $d = 10^{-5}m$ ,  $L = 10^{-2}m$ ,  $HR_{\infty}=0$ )

La figure I.11 montre l'évolution du degré de non uniformité  $\delta C^* = \frac{C(z_f) - \langle C \rangle}{\langle C \rangle}$  en fonction de la saturation pour différentes valeurs du nombre de Peclet lorsque  $L = 0.01m$  et  $d = 10^{-5}m$ . Comme attendu  $\delta C^*$  atteint un maximum à la transition CRP/FRP, décroît durant la FRP et tend vers zéro durant la RFP. Comme cela est montré sur la Figure I.12  $\delta C^*_{\max}$  croît avec  $Pe$  comme prévu. Sur la figure I.11 on observe que la concentration au front d'évaporation croît globalement durant le séchage. Deux effets contribuent à l'augmentation de  $C(z_f)$ . Le premier est simplement l'augmentation globale de la concentration moyenne  $\langle C \rangle$  due à la décroissance de  $S$  qui résulte de la conservation de la masse globale des ions dans la phase liquide. Ceci mène à  $\langle C \rangle = C_i / S$ . Le second est l'effet convectif lorsque le nombre de Peclet est supérieur à l'unité; ce qui induit une distribution de concentration non uniforme avec un maximum de concentration au front d'évaporation. Le dernier effet est dominant pendant la CRP tandis que le premier effet explique pourquoi la concentration au front reste croissante durant la RFP malgré la re-homogénéisation due à la diffusion conduisant à la décroissance du degré de non-uniformité de la concentration des ions  $\delta C^*$ .

### I.6.5- INFLUENCE DE LA TAILLE DES PARTICULES

Afin d'explorer l'influence de la taille des particules, des simulations ont été effectuées pour différents diamètres de particules (avec  $d = 10^{-7}$  m,  $d = 5 \cdot 10^{-6}$  m,  $d = 10^{-6}$  m,  $d = 5 \cdot 10^{-6}$  m et  $d = 10^{-5}$  m) avec  $C_i = 10^{-3}\%$ ,  $L = 0.01$  m,  $\delta = 2.3 \cdot 10^{-3}$  m,  $RH_\infty = 0$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$  et  $Pe = 5$ . D'après ce qui précède nous savons que le nombre de Peclet effectif  $Pe^*$  atteint un maximum à la transition CRP/FRP et que ce maximum croît avec  $d$ . Ceci est dû à l'extension de la CRP qui croît avec  $d$ . Comme l'illustrent les figures I.14 et I.15, l'évolution du profil de concentration est cohérent avec l'évolution de  $Pe^*$ . Le degré maximal de non- uniformité de la concentration  $\delta C^*$  croît avec  $d$ , ainsi que le montre la figure I.16. L'évolution de la concentration des ions au front présentée sur la figure I.15 confirme l'influence significative de la taille des particules. Par exemple, les résultats de la figure I.15 suggèrent que pour une certaine concentration initiale des ions, la première cristallisation doit se produire pendant la CRP pour les particules de grande taille, c'est-à-dire à la surface du milieu poreux ; alors qu'elle doit se produire pendant la RFP, c'est-à-dire à l'intérieur du milieu poreux pour de petites particules. Ceci est illustré également sur la figure I.17, qui montre l'évolution de  $t_c$  (temps auquel la première cristallisation apparaît) en fonction de  $d$  pour différentes concentrations initiales.

Il est intéressant tout d'abord de noter que la cristallisation ne peut se produire durant la FRP puisque la concentration au front décroît légèrement comme illustré sur la figure I.13. Comme attendu, le temps de cristallisation  $t_c$  décroît avec la concentration initiale. Il n'y a pas d'influence de la taille des particules sur  $t_c$  tant que la cristallisation se produit durant la CRP. Ainsi, la figure I.17 indique que les subflorescences doivent apparaître à différents instants en fonction de la taille des particules tandis que l'apparition de l'efflorescence est indépendante de la taille des particules. La figure I.17 indique qu'il y a un véritable saut dans le temps de cristallisation dépendant de la période de séchage dans laquelle la première cristallisation se produit. Ceci pourrait être exploité pour tester nos résultats à partir de données expérimentales.

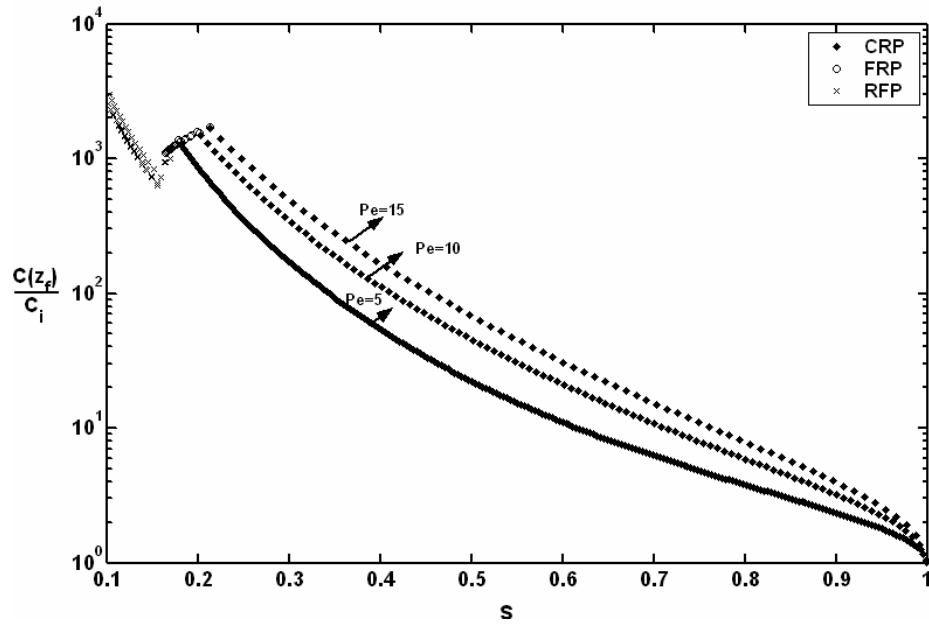


Figure I.13. Evolution de  $C(z_f)/C_i$  en fonction de la saturation pour trois nombres de Peclet.

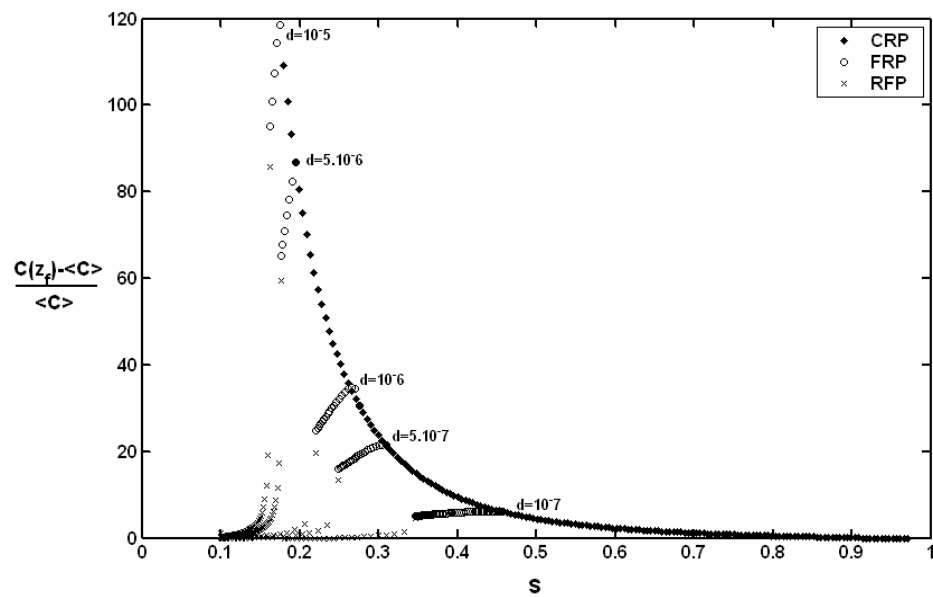


Figure I.14. Evolution du degré de non uniformité  $\frac{C(z_f) - \langle C \rangle}{\langle C \rangle}$  en fonction de la saturation pour différentes tailles de particules.

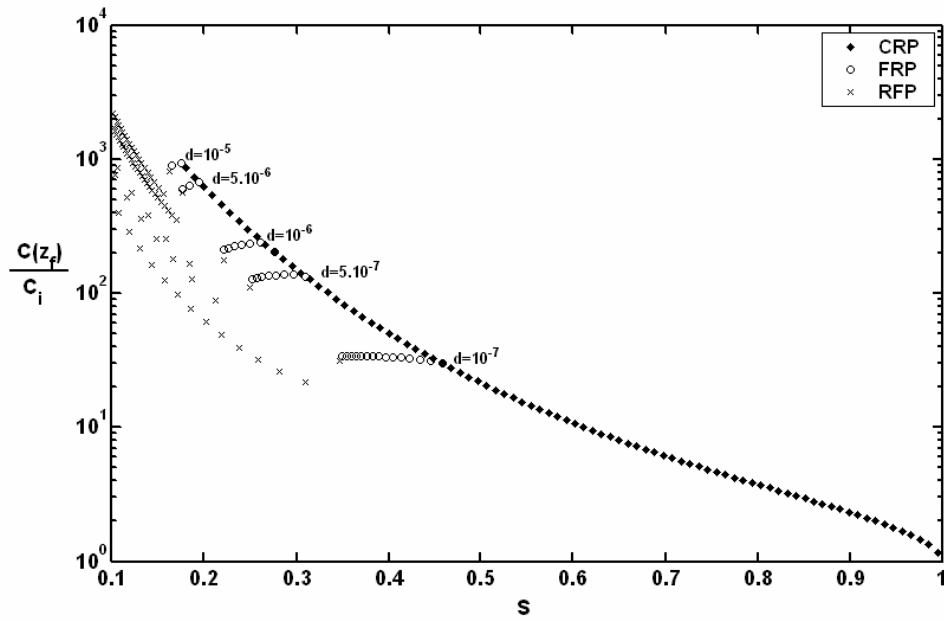


Figure I.15. Evolution de  $C(z_f)/C_i$  en fonction de la saturation pour différentes tailles des particules.

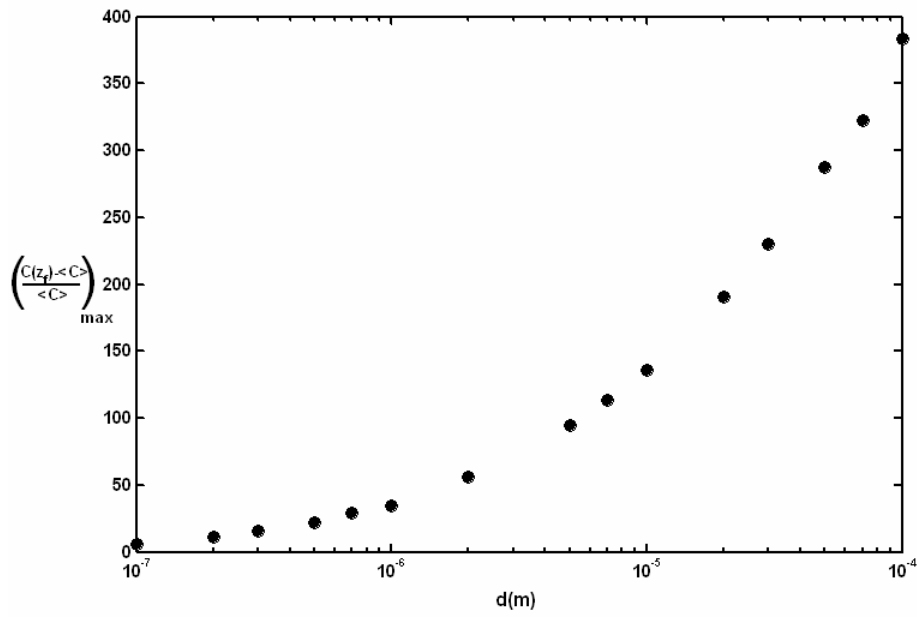


Figure I. 16. Evolution de  $\left( \frac{C(z_f) - \langle C \rangle}{\langle C \rangle_{\max}} \right)$  en fonction de  $d$  (Pour  $Pe=5$ )

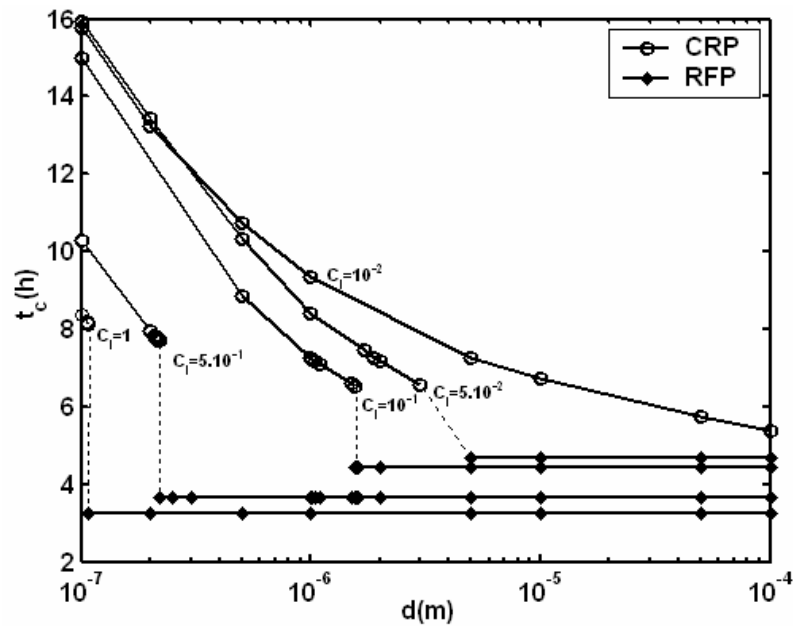
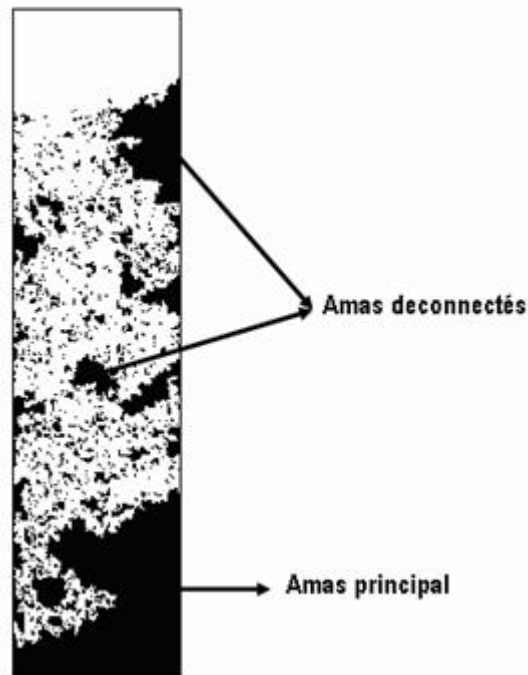


Figure I.17. Evolution du temps de la production de la première cristallisation ( $t_c$ ) en fonction de  $d$  pour plusieurs concentrations initiales du sel.

## I.7- DISCUSSION

L'étude présentée dans ce chapitre souffre des limitations inhérentes à tout modèle macroscopique. Il doit être indiqué que ces limitations peuvent être particulièrement significative pour le problème considéré (ce point sera illustré plus en détails dans la dernière partie de la thèse à partir d'expériences sur milieux-modèles). En effet, les simulations du séchage sur des modèles de réseau de pores ou les expériences sur réseaux gravés, voir par exemple Prat (2002) et Le Bray et Prat (1999), montrent la formation d'amas liquides isolés durant le séchage comme cela est illustré sur la figure I.18. On peut penser que ces amas de liquide isolés vont continuer à s'évaporer et que la concentration de cristallisation est atteinte dans ces amas avant qu'elle ne le soit dans l'amas principal. Ce processus pourrait donc conduire à la formation d'efflorescence ou de subflorescence à des instants et positions différents de ceux prédits par le modèle macroscopique. Comme cela est présenté dans Sghaier et al.(2004), des simulations préliminaires du séchage de réseaux de pores en présence du sel confirme la possibilité de cristallisation locale associée à la formation d'amas de liquide isolés.



*Figure I.18. Exemple de simulation sur réseau de pores de la distribution du liquide durant le séchage. La phase liquide est en noir, et la phase gaz est en blanc. La matrice solide n'est pas montrée. La vapeur s'échappe par le bord supérieur.*

Un autre aspect important est l'effet des films liquides épais, que nous avons déjà évoqués à propos du coefficient de diffusion effectif des ions, et dont il est maintenant bien admis qu'ils peuvent jouer un rôle majeur pour le transport lors du séchage d'un milieu poreux, cf. Laurindo et al. (1999) et Yiotis et al. (2004). Comme cela est montré dans le cas d'un tube capillaire au Chapitre III, voir aussi Camassel et al. (2005), il est probable que le transport dans les films affecte d'une façon importante la distribution des ions pendant le séchage d'un milieu poreux. Cet aspect sera rediscuté dans plusieurs autres chapitres de ce mémoire.

En résumé, le modèle macroscopique est certainement utile pour avoir une première idée sur le problème de transport des ions. Cependant, pour une description plus précise, il est nécessaire de développer d'autres approches, telles que des modèles de réseaux de pores ou des études expérimentales assez fines. Cela nous permettra d'analyser les phénomènes à l'échelle des pores en tenant compte éventuellement des écoulement des films et/ou la

formation d'amas de liquide isolés. Ceci sera illustré en particulier dans la dernière partie de ce mémoire.

## I.8- CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons présenté un modèle théorique du séchage en présence d'un sel dissous pour des conditions isothermes (séchage lent). Le modèle combine un modèle semi analytique du séchage avec le calcul numérique du transport des ions. Grâce à sa simplicité, le modèle est bien adapté aux études paramétriques.

Les simulations numériques présentées dans ce chapitre mettent en évidence deux points intéressants. Le premier est que la distribution des ions pendant le séchage est très sensible au coefficient de diffusion effectif. Ainsi la dépendance de ce coefficient avec la saturation doit être connue avec précision. En particulier, l'effet des films liquides sur ce coefficient demande à être précisé (nous avons entamé un travail sur ce point basé sur le calcul de ce coefficient par des simulations sur réseau de pores. Ce travail représente une perspective immédiate aux travaux de thèse présentés dans ce mémoire). Le second est que le nombre de Peclet n'est pas suffisant pour décrire entièrement l'évolution de la distribution des ions durant la période à taux de séchage constant (CRP). En effet le couplage du taux d'évaporation avec le transport des ions fait que l'évolution ne dépend pas uniquement du nombre de Peclet mais aussi de l'humidité relative de l'air externe. Ceci doit être pris en compte pour prédire l'occurrence des efflorescences ou pour analyser des données expérimentales.

Les simulations indiquent aussi que la surconcentration est maximale au niveau du front d'évaporation. La surconcentration est maximale à la fin de la CRP, elle décroît pendant la FRP (La période à taux de séchage décroissant) et la RFP (la période à front récessif). Le profil de concentration tend à devenir uniforme durant la RFP à cause de la diffusion.

Dans les conditions considérées, qui sont représentatives du séchage lent, les simulations montrent que la cristallisation ne peut pas se produire durant la FRP mais uniquement pendant la CRP ou la RFP. L'influence de la taille des particules formant le milieu poreux a aussi été étudiée. Le temps pour lequel la cristallisation apparaît augmente

inversement avec la taille des particules pendant la RFP. Ce temps est indépendant de la taille des particules pendant la CRP. Ainsi, selon ce modèle, les subflorescences doivent apparaître à des temps différents suivant les tailles des particules toutes choses égales par ailleurs tandis que l'apparition des efflorescences serait essentiellement indépendante de la taille des particules.

Cependant, le modèle présenté dans ce chapitre souffre des limitations des modèles moyennés. Ainsi, le modèle ignore complètement la formation d'amas liquides isolés, un phénomène qui peut potentiellement conduire à la formation de cristaux à des temps très différents de ceux prédits par le modèle. Aussi, comme nous l'avons mentionné auparavant, les films liquides peuvent avoir un impact important sur le transport des ions et donc sur la première cristallisation. L'effet de ces films ne peut guère être analysé à l'aide d'un modèle macroscopique (sauf peut-être en « trafiquant » de façon empirique l'expression de la perméabilité relative de façon à maintenir un transport possible en phase liquide à très faible saturation. Mais il s'agirait là d'une démarche ad-hoc qui n'apporterait pas d'éléments décisifs d'explication ou de prédiction). Ces différents points sont analysés et discutés plus en détail dans le reste de ce mémoire.



## I.9- REFERENCES DU CHAPITRE I

- Ben Nasrallah, S., Damak, O., Ben Dhia, H. and Arnaud, G., Transfert de soluté au cours du séchage convectif, *International J. of Heat and Mass Transfer*, 34, (1991), p. 911-917.
- Buenfeld, N.R., Shurafa-Daoudi, M-T., & McLoughlin, I.M., Chloride transport due to wick action in concrete" in "Chloride Penetration into Concrete" Nilsson, L.O. & Ollivier, J.P. eds (RILEM, Paris), (1997), 315-324, (Proc. RILEM Int. Workshop on Chloride Penetration into Concrete, 1995).
- Camassel, B., Sghaier, N., Prat, M., and Ben Nasrallah, S., Evaporation in a capillary tube of square cross section: application to ion transport, *Chem. Eng. Sci.*, 60, (2005), p. 815-826.
- Coussot, P., Scaling approach to the convective drying of a porous medium, *Eur. Phys. J. B.*, 15, (2000), p. 557-566.
- Finkayson, B.C., (1992), Numerical methods for problems with moving fronts, Ravenna Park Publishing.
- Huinink, H.P., Pel L. and Michels M.A.J., How ions distribute in a drying porous medium: A simple model, *Physics of fluids*, 14 (4), (2002. a), p.1389-1395.
- Huinink, H.P., Pel, L., J.Michels, M., A. and Prat, M., Drying processes in the presence of temperature gradients. Pore -scale modelling. *European Physical J. E.*, 9, (2002.b), p. 487-498.
- Huinink, H. P., Pel, L. and. Michels, M. A. J, Structure and transport properties of liquid clusters in a drying porous medium, *Phys.Rev. E*, 68, (2003), p. 056114-056121.
- Kaviany,M., (1991), Principles of heat transfer in porous Media Mechanical Engineering Series. Springer-verlag New york Inc.
- Krisher, O., Die wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik, 1, (1963), 298, Springer, Berlin.
- Laurindo, J.B. and Prat M., Numerical and experimental network study of evaporation in capillary porous media. Drying rates, *Chemical Engineering Sciences*, 53(12), (1998), p. 2257-2269.
- Le Bray,Y. and Prat, M., Three dimensional pore network simulation of drying in capillary porous media, *Int. J. of Heat and Mass Tr.*,42, (1999), p.4207-4224.
- Lim, P.C., Barbour, S.L. and Fredlund, D.L., The influence of degree of saturation on the coefficient of aqueous diffusion, *Can. Geotech. J.*, 35, (1998), p. 811-827.

- Masmoudi, W. and Prat, M., Heat and mass transfer between a porous medium and a parallel external flow, Application to Drying of Capillary Porous Materials, Int. J. of Heat and Mass Trans., 34 (8), (1991), p.1975-1989.
- Mayer, G. et Wittmann, F.H., Ein modell zur Beschreibung des Wasser-und Salztransports in Mauerwerk, Int. Zeitschrift für Bauinstandsetzen, 2 (1), (1996), p. 67-82.
- Patankar, S.V., (1980). Numerical heat transfer and fluid flow, HPC.
- Prat, M., Recent advances in pore-scale models for drying of porous media, Chem. Eng. J., 86 (1-2), (2002), p.153-164.
- Puyate, Y.T. and Lawrence C.J., Effect of solute parameters on wick action in concrete, Chemical Engineering Sciences, 54, (1999), p. 4257-4265.
- Sghaier, N., Prat, M., and Ben Nasrallah S., 2004, Drying processes in the presence of salt, pore scale modeling, Proceedings of ICAPM 2004, pp. 573 -578, 24-27 May 2004, Évora, Portugal.
- Stauffer, D. and Aharony, A., (1992), Introduction to percolation theory. Taylor & Francis, London.
- Van Brakel, J., Mass transfer in convective drying, in Advances in Drying, A.S. Mujumdar ed., Hemisphere: New-York, 1980, (1980), p.217- 267
- Whitaker, S., (1999), The method of volume averaging, Kluwer Academic publishers.
- Yiotis, A.G., Boudouvis, A.G., Stubos, A.K., Tsimpanogiannis, I.N., and Yortsos, Y.C., The effect of liquid films on the drying of porous media. AiChE J., 50, 11, (2004), p. 2721-2737.

*CHAPITRE II. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN  
SEL SUR L'ANGLE DE CONTACT ET SES CONSÉQUENCES  
POSSIBLES SUR LES FILMS ÉPAIS*



# *Chapitre II : Influence de la concentration en sel sur l'angle de contact et ses conséquences possibles sur les films épais<sup>2</sup>*

## **II.1- INTRODUCTION**

Dans le chapitre précédent, nous avons émis l'hypothèse, faute de données dans la littérature (du moins à notre connaissance), selon laquelle l'angle de contact ne varie pas avec l'augmentation de la concentration en sel induite par l'évaporation. Nous examinons ce point dans ce chapitre à partir de mesures d'angles de contact. Les résultats ne remettent pas en cause les résultats du chapitre I mais montrent cependant une tendance très intéressante dont les conséquences pourraient être importantes sur le transport par les films liquides épais.

Pour les problèmes simples tel que le système de deux fluides immiscibles en contact avec une surface de composition minérale bien définie, la mouillabilité du système peut être définie en utilisant le concept de l'angle de contact à l'équilibre, voir par exemple De Gennes et al. (2002), qui est l'angle  $\theta$  entre la phase solide et l'interface entre les deux fluides (voir figure II.1).

---

<sup>2</sup> Le travail présenté dans ce chapitre est présenté sous forme d'article dans : N. Sghaier, M. Prat, S. Ben Nasrallah, «on the influence of sodium chloride concentration on equilibrium contact angle », Chemical Engineering Journal 122, (2006), pp.47–53.

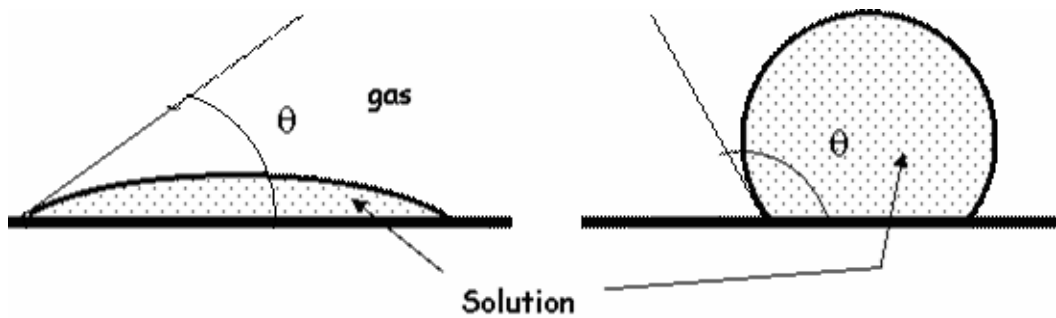


Figure II.1. Surfaces hydrophile ( $\theta < \pi/2$ ) et hydrophobe ( $\theta > \pi/2$ )

Quand les deux fluides sont l'eau et l'air, la surface est dite hydrophile quand cet angle, mesuré dans la phase dense, est inférieur à  $90^\circ$  et hydrophobe quand  $\theta$  est supérieure à  $90^\circ$ . Dans un milieu poreux, il peut être difficile de caractériser la mouillabilité au moyen de l'angle de contact car il ne peut guère être mesuré à l'intérieur du milieu poreux. De plus, la composition minéralogique des parois de pores et leur rugosité peuvent varier, ce qui peut conduire à des variations des propriétés de mouillabilité à l'intérieur de l'espace des pores. Cependant, bien que caractériser la mouillabilité d'un milieu poreux puisse être subtil, les phénomènes de transport dans un milieu poreux non saturé sont très dépendants de cette caractéristique du milieu quand les effets capillaires sont des mécanismes dominants ; ce qui est le cas dans les problèmes qui nous intéressent dans cette thèse. L'importance des propriétés de mouillabilité est d'ailleurs tout à fait explicite dans les travaux récents à l'échelle des pores ou du réseau de pores, voir par exemple Prat (2002). Ainsi l'angle de contact est un paramètre clé pour les modèles de réseaux de pores.

Assez curieusement, il semble que l'étude de l'influence de la concentration de sel sur l'angle de contact n'a pas été abordée, à l'exception des résultats rapportés dans Durán et al. (1999) indiquant une légère augmentation de l'angle de contact en fonction de la concentration de NaCl pour une solution aqueuse sur du verre. Cependant ces données sont limitées à une plage restreinte de très faibles concentrations de NaCl.

Dans ce chapitre, nous présentons des résultats expérimentaux sur l'influence de la concentration du chlorure du sodium sur l'angle de contact d'une goutte de solution

aqueuse de NaCl déposée sur différentes surfaces en présence d'air. Les surfaces utilisées sont : des plaques de verre hydrophiles, des plaques de verre hydrophobes, des plaques de plexiglas, des wafers de silicium et des plaques de verre couvertes par une couche de RTV.

Le chapitre est organisé comme suit. Nous présentons tout d'abord les systèmes solides/liquides gaz qui ont été étudiés ainsi que des informations sur la procédure expérimentale. Puis nous présentons les résultats de mesures d'angle de contact en fonction de la concentration du sel. Finalement nous discutons l'impact potentiel des résultats sur le mouvement de l'eau et du transport des ions dans un milieu poreux non saturé.

## II.2- LA PREPARATION DES PLAQUES ET LA TECHNIQUE DE MESURE

### II.2.1- LE SYSTEME ETUDIE

Nous étudions un système formé par une goutte de liquide posée sur différentes surfaces en présence de l'air. Le liquide est une solution d'eau distillée et de chlorure de sodium.

Le taux d'NaCl dans la solution est caractérisé par sa fraction massique  $C = \frac{m_s}{(m_s + m_w)}$ ,

ou  $m_s$  et  $m_w$  sont respectivement les masses volumiques du sel et de l'eau en solution.  $C$  varie dans la gamme  $[0, C_{\text{sat}}]$  où  $C_{\text{sat}}$  est la concentration à saturation. Pour le chlorure de Sodium à 20°C,  $C_{\text{sat}} = 26.4$  (Voir Annexe IV), les surfaces considérées sont : du verre hydrophile, du verre silanisé, du verre sur lequel on dépose une couche de Rhodorsil® RTV2 (un élastomère de silicone), du plexiglas et des wafers en silicium (fournis par le LASS) qui sont hydrophiles. Comme nous allons voir, le verre silanisé et celui couvert de la couche de Rodorsil® RTV-2 sont hydrophobes. Le plexiglas est légèrement hydrophile tandis que le verre non traité et les wafers en silice sont hydrophiles.

Les échantillons en verre sont ou bien des lamelles de microscope (désignées par LM dans les tableaux qui suivent) ou du verre commercial standard (désigné par VC).

### **II.2.2- LA TECHNIQUE DE MESURES DES ANGLES DE CONTACT**

L'angle de contact à l'équilibre est mesuré en utilisant un digidrop auto goniomètres (méthode de la goutte sessile, cf Annexe V). Les mesures ont été réalisées dans trois laboratoires différents mais avec le même type d'appareil. Dans les tableaux de résultats les trois laboratoires sont identifiés respectivement par lab #1 (ENIM Monastir), lab #2 (LGC, Toulouse), lab #3 (LAAS, Toulouse). Dans le lab #3 les mesures sont réalisées dans une salle blanche tandis qu'elles sont réalisées dans des salles ordinaires dans les deux autres laboratoires. Les mesures sont effectuées sur des gouttes sessiles pour différentes concentrations de NaCl en mesurant la tangente à la goutte à son intersection avec la surface. Les valeurs obtenues sont les moyennes des tangentes prises des deux côtés de chaque goutte. Pour chaque concentration de NaCl, les mesures sont prises sur de gouttes placées à différentes positions sur la surface de la plaque. Les détails du nombre de gouttes considérées pour chaque mesure sont donnés dans les tableaux II.1- II.5. La mesure est saisie à une température de  $\approx 20^{\circ}\text{C}$  et prend environ 10s. L'évaporation de la goutte est négligeable au cours de la durée de mesure. Les surfaces solides sont nettoyées avec de l'éthanol avant chaque mesure ou avec de l'acide sulfochromique (verre, Lab #2) ou avec  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$  qui est la solution piranha (verre, Lab #3). Plus précisément au Lab #2, chaque plaque de verre est immergée une heure dans l'acide sulfochromique, puis rincée deux fois à l'eau distillée. Au Lab#3, chaque plaque est immergée dans une solution piranha et puis séchée sous un jet d'azote.

### **II.2.3- TRAITEMENT DES SURFACES DES PLAQUES**

Les plaques de verre sont rendues hydrophobes par silanisation de leur surface. Cette modification de surface est accomplie par la déposition en phase liquide d'une monocouche de silane dans un solvant organique. Il existe plusieurs procédures pour réaliser l'adhésion de la monocouche de silane à la surface, par exemple Van Der Voort et Vansant (1996). Deux étapes peuvent être distinguées : le nettoyage et la silanisation. La procédure, que nous utilisons pour chaque étape, peut être résumée comme suit. Les étapes de la procédure de nettoyage de la plaque sont : rinçage avec du trichloréthylène, rinçage sous  $\text{N}_2$ , rinçage avec de l'acétone et séchage à nouveau sous  $\text{N}_2$  puis rinçage



avec l'éthanol et séchage final sous  $N_2$ . La procédure de silanisation est effectuée comme suit : nous immergeons la plaque 5 minutes dans la solution de piranha  $H_2O_2$ - $H_2SO_4$ , nous rinçons avec  $H_2O$ , nous séchons avec du  $N_2$ , nous séchons dans une étuve pendant 12h à la température de  $150^\circ C$ , nous immergeons la plaque pendant 30 minutes dans une solution de trichloréthylène et de OTS (octadecyltrichlorosilane), nous immergeons 5 minutes la plaque dans du trichloréthylène, nous rinçons avec du trichloréthylène et nous séchons sous  $N_2$  (Voir annexe VI).

Nous avons aussi réalisé des expériences avec des plaques de verre couvertes avec du Rhodorsil® RTV-2 (un élastomère de silicone). Ceci rend les plaques plus hydrophobes que par silanisation.

### **II.3- RESULTATS**

Les résultats des mesures des angles de contact sont mentionnés sur les tableaux II.1-II.5. Nous commençons avec les surfaces hydrophiles. La figure II.2 montre l'évolution de l'angle de contact avec la concentration de NaCl pour les échantillons hydrophiles. Clairement l'angle de contact croît avec la concentration de sel, voir tableau II.1. Les résultats pour les lamelles de microscopes pour les séries GPHI1 et GPHI2 sont relativement en accord et indiquent une croissance d'une dizaine de % pour la gamme de concentration considérée. Cependant, les données de la campagne GPHI3 (qui correspond aux lamelles de microscope nettoyés avec du Piranha) diffèrent des deux autres séries (nettoyée respectivement par de l'éthanol et de l'acide sulfochromique). Une croissance significative de l'angle de contact avec la concentration est toujours obtenue. Cependant, le niveau de variation de l'angle de contact est plus faible que dans les deux autres campagnes de mesures. Bien que limitées à trois points, les mesures pour les plaques de verre commerciales (campagne GPHI4) conduisent à la même tendance c'est-à-dire à l'augmentation de l'angle de contact avec la concentration. La variation des angles de contact pour cette campagne est plus grande que pour les campagnes GPHI1 et GPHI2 mais restent du même ordre de grandeur.

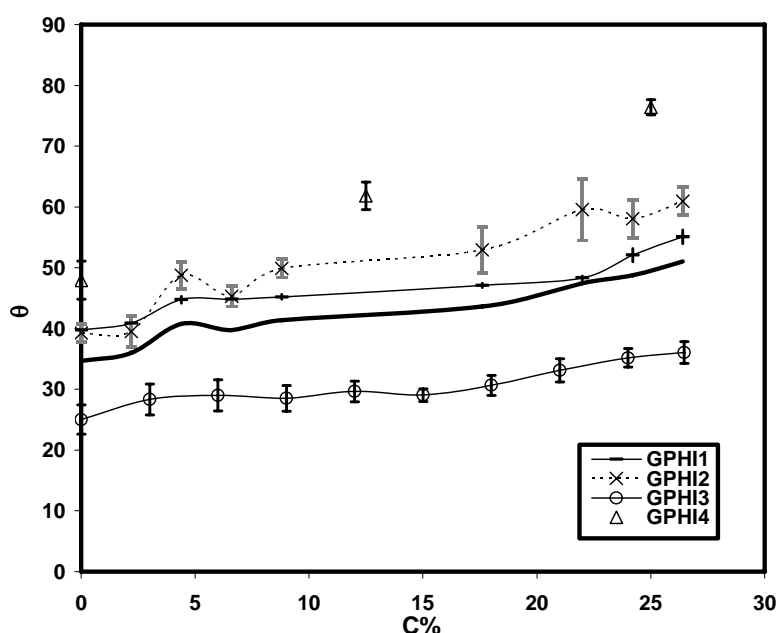


Figure II.2. Evolution de l'angle de contact en fonction de la concentration en sel pour les échantillons hydrophiles.

Les mesures pour les wafers de silicium (voir le tableau II.2) montrent aussi que l'angle de contact croît avec la concentration. La variation pour la plage de concentration étudiée est de l'ordre de  $10^\circ$ .

Les résultats pour le plexiglas sont reportés dans le tableau II.3 et confirment que l'angle de contact tend à croître avec la concentration du sel quand les surfaces sont hydrophiles. Cependant l'angle de contact est élevé, avoisinant les  $80^\circ$  même pour l'eau pure ; cette tendance est nettement moins marquée que pour le verre et les wafers de silicium. Ceci est spécialement net pour la série P1.

Ainsi, à partir de tous ces résultats nous pouvons déduire que l'angle de contact croît significativement avec la concentration sur les surfaces hydrophiles quand l'angle de contact pour l'eau pure n'est pas trop grand. La croissance pour ces surfaces étudiées est au moins de l'ordre de  $10^\circ$  et peut atteindre jusqu'à  $35^\circ$ . Les résultats indiquent aussi qu'il faut faire attention en préparant les échantillons (en particulier à la procédure de nettoyage) si l'on veut obtenir des résultats reproductibles.

C (%)	$\theta(^{\circ})$ Equ.(II.2)	$\theta(^{\circ})$ Mesuré	$\Sigma'(^{\circ})$	Nombre de mesures	Type de plaque	Laboratoires	Series
0	39.8	39.8	7.2	15	LM	1	GPHI1
2.2	40.3	40.9	6.8	19	LM	1	GPHI1
4.4	40.9	44.7	5.7	21	LM	1	GPHI1
6.6	41.5	44.8	8.4	25	LM	1	GPHI1
8.8	42.2	45.1	3.8	21	LM	1	GPHI1
17.6	44.7	46.8	11.1	16	LM	1	GPHI1
22	46.1	48.3	7.3	19	LM	1	GPHI1
24.2	46.7	52.0	2.6	4	LM	1	GPHI1
26.4	47.5	55.0	5.0	27	LM	1	GPHI1
0	39.3	39.3	1.4	12	LM	2	GPHI2
2.2	39.9	39.5	2.6	11	MGG	2	GPHI2
4.4	40.5	48.7	2.2	11	MGG	2	GPHI2
6.6	41.1	45.3	1.7	10	LM	2	GPHI2
8.8	41.7	49.9	1.5	10	LM	2	GPHI2
17.6	44.3	52.9	3.8	16	LM	2	GPHI2
22	45.7	59.5	5.1	11	LM	2	GPHI2
24.2	46.4	58.0	3.1	11	LM	2	GPHI2
26.4	47.1	61.0	2.3	11	LM	2	GPHI2
0	25.0	25.0	2.4	20	LM	3	GPHI3
3	26.4	28.3	2.5	20	LM	3	GPHI3
6	27.8	29.0	2.5	20	LM	3	GPHI3
9	29.2	28.5	2.1	11	LM	3	GPHI3
12	30.6	29.6	1.7	10	LM	3	GPHI3
15	32.0	29.0	1.0	10	LM	3	GPHI3
18	33.3	30.6	1.7	10	LM	3	GPHI3
21	34.7	33.1	1.9	11	LM	3	GPHI3
24	36.1	35.2	1.5	11	LM	3	GPHI3
26.4	37.2	36.0	1.8	14	LM	3	GPHI3
0	47.9	47.9	3.1	6	VC	3	GPHI4
12.5	50.6	61.8	2.3	6	VC	3	GPHI4
25	53.6	76.4	1.3	6	VC	3	GPHI4

Tableau II.1. Angle de contact à l'équilibre pour les plaques de verre hydrophiles.  $\theta$  est la valeur moyenne calculée sur le nombre de mesures indiquées,  $\Sigma'$  est l'écart-type. C est la fraction massique en chlorure de sodium.

**CHAPITRE II. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN SEL SUR L'ANGLE DE CONTACT ET SES CONSEQUENCES POSSIBLES SUR LES FILMS EPAIS**

C (%)	$\theta(^{\circ})$ Equ.(II.2)	$\theta(^{\circ})$ Mesuré	$\Sigma'(^{\circ})$	Nombre de mesures	Laboratoires	Séries
0	41.3	41,3	0.7	4	3	S1
7.8	43.3	45.6	0.4	5	3	S1
15.5	45.4	50.0	1.1	10	3	S1
20	46.7	51.0	1.0	10	3	S1
23	47.6	52.9	0.5	5	3	S1
26.4	48.7	56.1	1.	6	3	S1
0	47.9	47.8	0.4	5	3	S2
7.6	49.4	48.5	0.2	4	3	S2
14.5	51.0	50.1	0.3	4	3	S2
17.7	51.7	52.4	0.3	4	3	S2
20.8	52.4	54.5	1.2	5	3	S2
23.7	53.2	55.3	1.7	2	3	S2
26.4	53.9	57.8	1.4	5	3	S2

*Tableau II.2. Angle de contact à l'équilibre pour les wafers de silicium.  $\theta$  est la valeur moyenne calculée sur le nombre de mesures indiquées,  $\Sigma'$  est l'écart-type. C est la concentration du chlorure de sodium (fraction massique).*

C (%)	$\theta (^{\circ})$ Equ.(II.2)	$\theta (^{\circ})$ Mesuré	$\Sigma'(^{\circ})$	Nombre de mesure	Laboratoires	Séries
0	81.2	81.2	5.	9	1	P1
5	81.4	80.9	1.2	9	1	P1
12,5	81.7	84.3	1.2	9	1	P1
25	82.2	82.7	4	9	1	P1
0	72.6	72.6	10.	6	2	P2
12	73.5	75.3	2.1	6	2	P2
26.4	74.8	85.8	3.4	6	2	P2
0	87.1	87.1	4.6	11	3	P3
12.5	87.3	84.1	1.7	6	3	P3
25	87.5	80.7	4.4	13	3	P3

*Tableau II.3. Angle de contact à l'équilibre pour les plaques de Plexiglas.  $\theta$  est la valeur moyenne calculée sur le nombre de mesures indiquées,  $\Sigma'$  est l'écart-type. C est la fraction massique de chlorure de sodium.*

C (%)	$\theta$ (°) Equ.(II.2)	$\theta$ (°) Mesuré	$\Sigma'$ (°)	Nombres de mesures	Type de verre	Laboratoire
0	107.9	107.9	5.5	12	VC	1
5	107.5	100.6	1.3	12	VC	1
12,5	107.0	103.1	4.5	12	VC	1
25	105.8	107.2	6.9	12	VC	1

*Tableau II.4. Angle de contact à l'équilibre de la plaque de verre silanisé.  $\theta$  est la valeur moyenne calculée sur le nombre de mesures indiquées,  $\Sigma'$  est l'écart-type. C est la fraction massique de chlorure de sodium.*

C (%)	$\theta$ (°) Equ.(II.2)	$\theta$ (°) Mesuré	$\Sigma'$ (°)	Nombre de mesures	Laboratoire
0	110.3	110.3	1.7	9	1
5	109.9	108.8	0.6	9	1
12,5	109.2	109.7	2.5	9	1
25	107.9	107.1	3.0	9	1

*Tableau II.5. Angle de contact à l'équilibre pour RTV-2.  $\theta$  est la valeur moyenne calculée sur le nombre de mesures indiquées,  $\Sigma'$  est l'écart-type. C est la fraction massique de chlorure de sodium.*

C'est difficile de conclure sur une tendance nette concernant les surfaces hydrophobes (voir tableau II.4). Il apparaît que, dans ce cas, l'angle de contact n'est pas affecté significativement. Ceci est confirmé par les mesures reportées dans le tableau II.5 pour l'échantillon de verre sur lequel est déposé une couche de RTV-2 qui montre une variation non significative de l'angle de contact avec la concentration.

Bien que l'origine physique de la variation de l'angle de contact reste à explorer en détail et pourrait être expliquée par l'absorption des ions à la surface du solide, Gibanova et al. (1988), nos résultats indiquent qu'une estimation approximative de la variation de l'angle de contact peut être déduite à partir de la considération de l'équilibre mécanique de la ligne de contact (relation de Young), voir par exemple De Gennes et al.(2002) ou Dullien (1999) qui s'écrit :

$$\sigma \cos \theta = \sigma_{sg} - \sigma_{sl} \quad (\text{II.1})$$

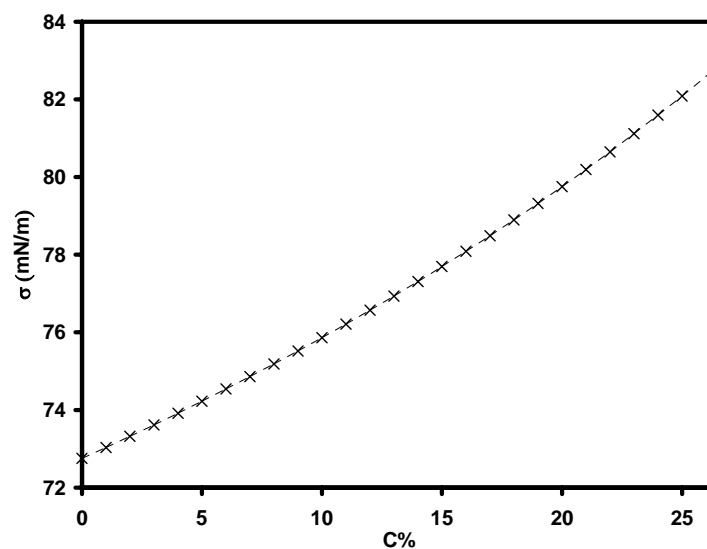
où  $\sigma$  et  $\sigma_{sg}$  sont respectivement les tensions de la surface du liquide et du solide, et  $\sigma_{sl}$  est la tension interfaciale entre le liquide et le solide. La tension de surface  $\sigma$  (qui est la tension interfaciale entre le liquide et le gaz) est aussi fonction de C voir Handbook of chemistry and Physics (1980). Comme le montre la figure II.3, la tension de surface  $\sigma$  croît avec C. Cependant, un résultat intéressant émerge à partir des figures II.4 et II.5 montrant l'évolution de  $\sigma \cos \theta$  en fonction de C, respectivement pour les surface en verre et les wafers de silicium. A l'exception de la série GPHI4, les résultats montrés sur les figures II.4 et II.5 indiquent que le produit  $\sigma \cos \theta$  ne change pas sensiblement avec la concentration. Compte tenu de l'équation (II.1), ceci est une indication que la tension de surface  $\sigma_{sl}$  n'est pas significativement affectée par la présence du sel et aboutit à la simple estimation de la variation de l'angle de contact avec la concentration du sel donnée par :

$$\theta \approx \text{Arccos} \left( \frac{\sigma(0) \cos(\theta(0))}{\sigma(C)} \right) \quad (\text{II.2})$$

Ou  $\sigma(0)$  et  $\theta(0)$  sont respectivement la tension de surface du liquide et l'angles de contact pour l'eau pure. Comme montré sur les figures II.4 et II.5 et les tableaux II.1- II.5, l'équation (II.2) peut être utilisée pour effectuer une estimation approximative de l'impact de la concentration en sel sur l'angle de contact. Il est bien connu que les valeurs mesurées s'étendent en fait entre les valeurs correspondantes à l'angle de contact d'avancée et de reculée, l'hystérésis de l'angle de contact introduit donc des incertitudes dans les mesures en plus des possibilités de changement de mouillabilité locale, voir par exemple Dullien (1991). Malgré ces incertitudes, l'équation (II.2) tend clairement à sous estimer la variation de l'angle de contact pour les surfaces hydrophiles. Quand l'angle de contact pour l'eau pure n'est pas très loin de 90° l'estimation donnée par l'équation (II.2) est cohérente avec les incertitudes de mesures indiquées dans les tableaux II.3- II.5. Cependant, dans ce cas, les variations de l'angle de contact avec la concentration du sel sont faibles.

## II.4- DISCUSSION

Dans cette section nous discutons brièvement l'impact de la variation de l'angle de contact avec la concentration en sel sur le transport d'ions dans les milieux poreux. Deux aspects liés aux effets capillaires sont discutés. Le premier est l'effet de la variation de l'angle de contact sur la pression capillaire à l'échelle du VER (Volume élémentaire représentatif) aussi bien qu'à l'échelle des pores. Le second concerne les effets des films liquides épais qui peuvent prendre place dans les coins des pores.



*Figure II.3. Evolution de la tension de surface en fonction de la fraction massique en sel C (cf. Annexe 1)*

Nous commençons par une discussion de l'évaporation lente et du drainage quasi statique dans les matériaux hydrophiles. Comme il a été discuté dans Prat (2002), l'évaporation lente dans les matériaux hydrophiles a des caractéristiques communes avec le drainage quasi-statique. En particulier les deux situations peuvent être modélisées dans un réseau de pores en utilisant les concepts de la percolation d'invasion (IP). Comme cela est bien connu, l'algorithme de percolation d'invasion est un algorithme de sélection de liens dans lequel le lien, situé sur l'interface liquide-vapeur dont le seuil de pression capillaire est le plus faible, est sélectionné à chaque invasion.

Ce seuil de pression capillaire est de la forme :  $P_c \approx \frac{\sigma \cos \theta}{r}$  où  $\sigma$  est la tension de surface,  $\theta$  est l'angle de contact et  $r$  est le rayon de courbure moyen seuil. Il dépend de la géométrie des capillaires (pour un capillaire cylindrique de rayon  $R$  :  $r = R/2$ ). On voit donc à partir de l'expression de  $P_c$  que c'est le produit  $\sigma \cos \theta$  qu'il faut caractériser en fonction de la concentration du sel  $C$  et pas seulement l'angle de contact pour explorer l'impact de la variation de la concentration du sel sur le processus d'invasion puisque la tension de surface est aussi fonction de  $C$ , voir Handbook of chemistry and physics (1980). Comme nous l'avons représentée sur la figure II.3, la tension de surface croît avec la concentration de sel tandis que  $\cos \theta$  décroît avec  $C$  d'après nos résultats.

A l'échelle macroscopique, la pression capillaire macroscopique est une donnée d'entrée pour les modèles continus, voir par exemple Plumb (2000). Très souvent, la pression capillaire macroscopique est exprimée en termes de la fonction de Leverett  $J$  par  $P_c = \frac{\sigma \cos(\theta) J(S)}{\sqrt{k/\varepsilon}}$  où  $S$  est la saturation en eau,  $k$  est la perméabilité et  $\varepsilon$  est la porosité du milieu poreux, voir par exemple Dullien (1991). A nouveau le groupe  $\sigma \cos(\theta)$  est le facteur le plus important pour cerner l'impact de la concentration du sel sur l'équilibre capillaire à l'échelle du V.E.R.

Comme nous l'avons discuté auparavant, nos résultats indiquent que le produit  $\sigma \cos(\theta)$  ne varie pas sensiblement en fonction de  $C$ . Ainsi nous n'attendons pas un effet majeur de la variation spatiale de la concentration du sel sur le processus d'invasion. Cependant, pour être plus complet, nous discutons brièvement l'impact possible de la décroissance du produit  $\sigma \cos \theta$  avec la concentration du sel puisque une telle décroissance est montrée pour une des séries de données présentées dans les tableaux II.4 et II.5.



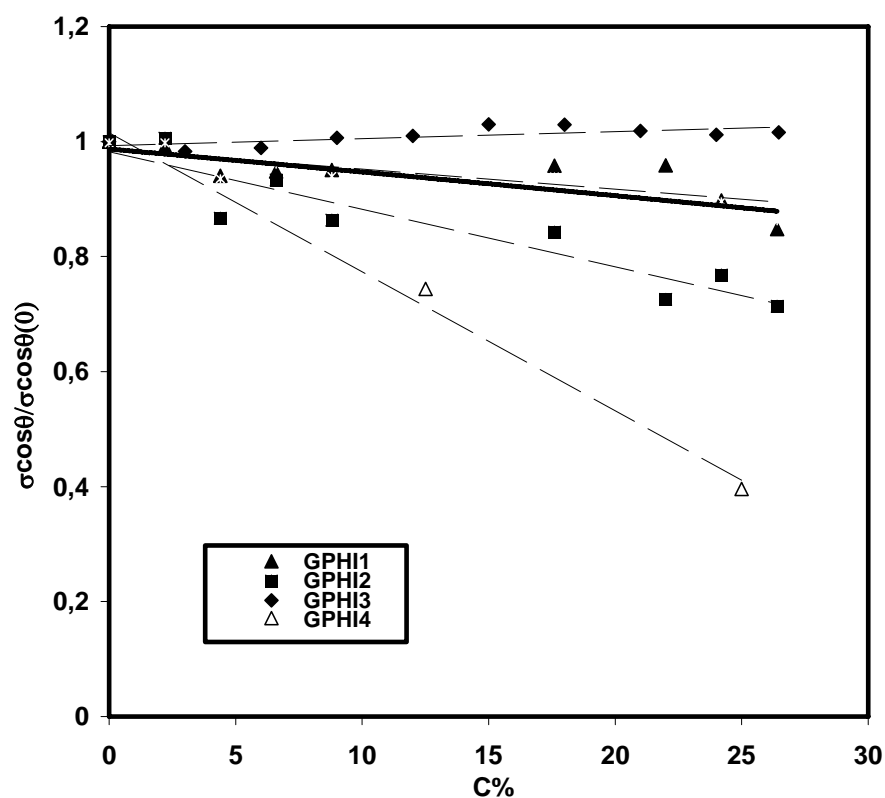


Figure II.4. Evolution de  $\sigma \cos \theta / \sigma(0) \cos(\theta(0))$  en fonction de  $C$  pour le verre

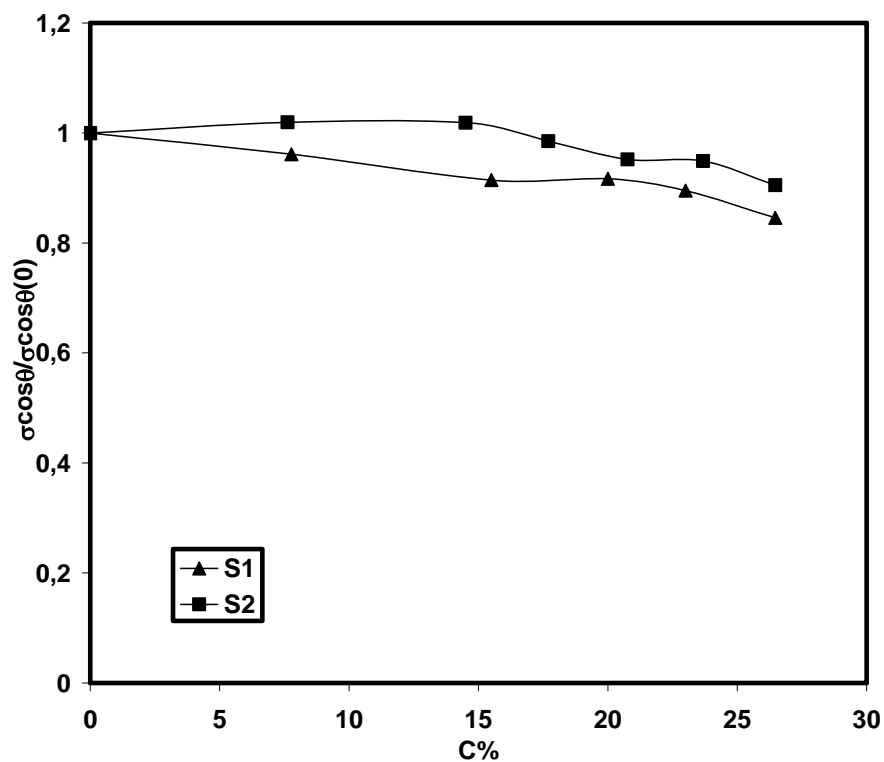


Figure II.5. Evolution de  $\sigma \cos \theta / \sigma(0) \cos(\theta(0))$  en fonction de  $C$  pour les wafers en silicone

Lorsque  $\sigma \cos(\theta)$  décroît avec la concentration, le seuil de la pression capillaire  $P_c$  des liens (bond) tend à être plus faible dans les régions de haute concentration comparées aux régions de concentration moins importante. Ceci crée la possibilité de percolation d'invasion en gradient associée au gradient de concentration à travers l'échantillon ou à cause des concentrations plus élevées à la surface d'entrée de l'échantillon (comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, l'évaporation conduit généralement à des concentrations plus élevées à la surface du milieu poreux en raison du transport convectif dans la phase liquide induit par l'évaporation).

Par analogie avec des problèmes similaires où le gradient de  $\sigma \cos(\theta)$  est dû au gradient thermique, voir par exemple Plourde et Prat (2003), on s'attend à un effet stabilisant, voir Plourde et Prat (2003) ou Prat (2002) pour plus de détails. Cependant en se basant sur les figures II.4 et II.5, la variation de  $\sigma \cos(\theta)$  est au mieux de 20% si nous éliminons les valeurs proches de la concentration de saturation (parce que la cristallisation se produit rapidement quand de telles concentrations sont atteintes et va affecter le processus d'invasion beaucoup plus que l'effet qui est discuté ici). Aussi par analogie avec les résultats présentés dans Plourde et Prat (2003), il est probable que l'effet de la variation de  $\sigma \cos(\theta)$  soit masqué par les effets visqueux ou uniquement visible pour un désordre très faible du milieu poreux, voir Handbook of chemistry and Physics (1980) pour les détails. Ainsi nous concluons que des variations de  $\sigma \cos(\theta)$  de l'ordre de celles que nous déduisons de nos mesures ne sont pas suffisantes pour affecter l'évolution des caractéristiques principales de la distribution de liquide durant l'évaporation. Cependant cette analyse ignore l'effet des films liquides.

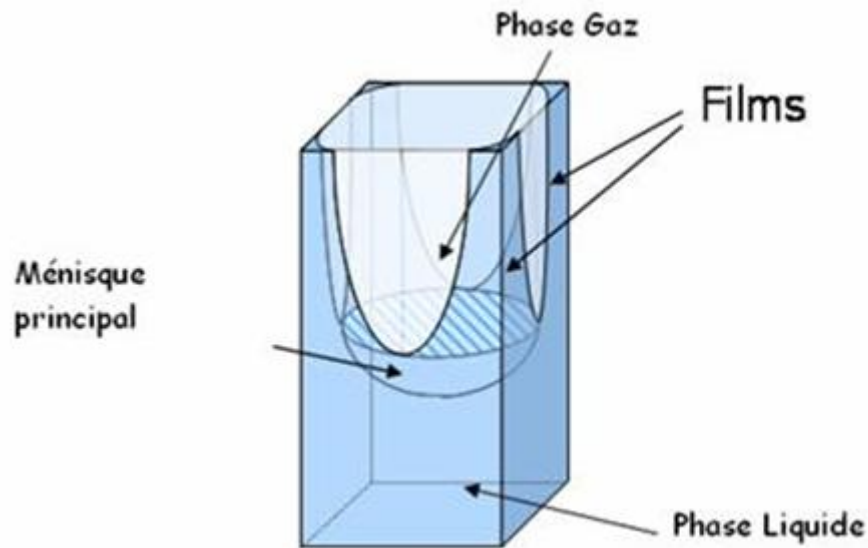


Figure II.6. Schéma des films liquides dans les coins, quand le cœur d'un pore est envahi par la phase gaz

Comme il a été discuté dans Laurindo et Prat (1998) ou Yiotis et al. (2004), les films liquides peuvent être piégés par capillarité dans les coins de l'espace des pores quand la plus grande partie est envahie par la phase gaz du fait de l'évaporation. Ceci est schématisé sur la figure II.6 pour une géométrie idéalisée de pores de section transversale carrée. Comme évoqué dans le chapitre précédent, ces films sont «épais» pour pouvoir les distinguer des films plus minces, de l'ordre du nanomètre, qui se forment quand le liquide est parfaitement mouillant (les films épais existent aussi en mouillage partiel, comme cela est précisé ci-dessous). La dynamique des films épais dépend de la pression capillaire (à travers l'équation de Young-Laplace), voir par exemple Camassel et al. (2005) et Coquard et al. (2005), tandis que celle des films minces dépend de la pression de disjonction. Comme il a été montré dans Laurindo et Prat (1998) ou Yiotis et al. (2004), la présence de films épais affecte le taux d'évaporation de façon importante, car ces films offrent un mécanisme de transport en phase liquide vers la surface du milieu poreux qui est bien plus efficace que la diffusion de la vapeur d'eau dans la phase gazeuse. Les films épais ont aussi à priori une influence importante sur le transport du sel, cela sera discuté plus en détail dans la suite de ce mémoire. Par exemple, on a vu dans le chapitre précédent que l'évolution du coefficient de diffusion effectif  $D_{\text{eff}}$  du sel

dissous en fonction de la saturation est très probablement significativement affectée par le transport dans les films épais.

Pour préciser tout ceci, considérons deux exemples de «pores» idéalisés : des capillaires de section transversale carrée et des capillaires dont la section est un triangle équilatéral. Au passage, nous notons que ces géométries sont classiquement considérées dans les modèles de réseaux de pores, voir par exemple Le Bray et Prat (1999) ou Blunt et al. (2002). La forme du ménisque en l'absence d'effet gravitaire dans les capillaires polygonaux a été étudiée en détails dans Wong et al. (1992). Comme cela est discuté dans Wong et al. (1992), il existe un angle de contact critique  $\theta_c$  en deçà duquel les films épais ne peuvent pas se former (pour des raisons géométriques liées à l'interception d'un cercle par des droites selon un angle donné). Les valeurs de  $\theta_c$  pour des géométries polygonales régulières sont données dans le tableau II.6 et des données sur l'épaisseur des films en fonction de l'angle de contact sont présentées dans le tableau II.7. La définition de l'épaisseur maximale des films est donnée sur la figure II.7.

Géométries polygonales	$\theta_c$
N=3	60°
N=4	45°
N=6	30°

Tableau II.6. Angle de contact critique  $\theta_c$  dans les capillaires polygonaux (cf. Wong et al. (1992)).  $N$  est le nombre de côtés formant la section transversale  $N=3$  correspond à un triangle équilatéral,  $N=4$  à un carré (voir Fig. 6),  $N=6$  à un hexagone.

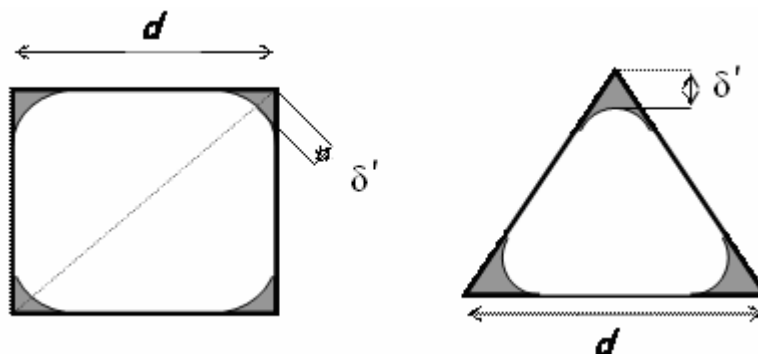


Figure II.7. L'épaisseur maximale du film  $\delta'$ .

Géométries polygonales	$\theta$	$\delta'/d$
N=3	0°	0.162
N=3	15°	0.155
N=3	30°	0.131
N=3	45°	0.087
N=4	0°	0.110
N=4	15°	0.099
N=4	30°	0.066
N=4	40°	0.027

*Tableau II.7. Epaisseur maximale du film  $\delta'$  en fonction de l'angle de contact dans les capillaires polygonaux (cf. Wong et al. (1992)).  $N$  est le nombre de côtés formant la section transversale.  $N=3$  correspond à triangle équilatéral,  $N=4$  à un carré,  $d$  est la longueur d'un côté du polygone.*

Comme on peut le remarquer à partir des valeurs des tableaux II.1 et II.2 et du tableau II.6, il est possible que le film disparaisse durant l'évaporation à cause de l'augmentation de l'angle de contact avec la concentration.

Par exemple, ceci peut se produire pour les deux formes de capillaires considérés avec les valeurs correspondant à GPHI1, GPHI2 et GPHI4 puisque l'angle de contact devient plus important que  $\theta_c$  pour une concentration de sel suffisamment importante. Cela serait aussi le cas avec les données correspondant à GPHI3 pour des capillaires de section hexagonale (qui ont un angle critique de 30°). Si l'évolution des angles de contact est similaire à celle mesurée sur les wafers en silicium, le film va pratiquement disparaître si la forme des pores peut être assimilée à une section transversale triangulaire. Quand les films sont présents, on peut noter que leur épaisseur doit décroître en fonction de l'augmentation de concentration, à supposer que nos mesures peuvent s'appliquer à un milieu poreux réel.

Compte tenu de ces éléments, nous concluons que la variation de l'angle de contact avec la concentration peut avoir des effets majeurs sur le transport du sel et l'évaporation dans les sols non saturés ou les milieux poreux à cause de la variation de la conductivité hydraulique associée aux variations d'épaisseur des films et à la possibilité de disparition des films au cours de l'évaporation due à l'évolution de l'angle de contact.

## **II.5- CONCLUSION**

Nos mesures indiquent que l'angle de contact à l'équilibre varie avec la concentration en sel. De façon approximative, cette variation peut être déterminée simplement en utilisant l'équation II.2, qui est déduite de la relation de Young. L'équation II.2 indique une variation significative de l'angle de contact avec la concentration quand l'angle de contact de l'eau pure est faible, ce qui est cohérent avec nos mesures pour deux types de surfaces hydrophiles qui sont : le silicium et le verre. Nous avons discuté ensuite les conséquences possibles de telles variations sur le transport du sel dans un milieu poreux non saturé et sur l'évaporation en présence de sel. L'analyse indique que la variation de l'angle de contact avec la concentration peut avoir un effet majeur sur le transport du sel et l'évaporation dans les sols non saturés ou les milieux poreux à cause de l'impact de l'angle de contact sur les films épais (existence, conductivité hydraulique).

Cependant cette conclusion est basée sur un ensemble de mesures sur des surfaces artificielles (par opposition à des matériaux poreux « réels », tels que les briques, les roches, le sol, les pierres, etc...) et en considérant des géométries de « pores » très idéalisées. Bien qu'il soit souhaitable d'étudier l'effet de la variation de la concentration sur la mouillabilité et sur le transport par les films liquides dans un milieu poreux réel dans le but de confirmer nos résultats, le principal résultat de ce chapitre, c'est-à-dire l'influence possible de la variation de l'angle de contact en fonction de la concentration sur les films épais, doit être gardé en mémoire lors de l'analyse des résultats expérimentaux de séchage en présence du sel ou du problème de la salinité des sols évoqué dans l'introduction. Enfin, l'influence de la concentration du sel sur l'angle de contact mérite d'être explorée sur d'autres types de surfaces et avec d'autres sels.

Naturellement, il serait souhaitable aussi de trouver une explication physique convaincante à nos résultats (une idée est que le changement d'énergie de surface du solide est dû à des phénomènes d'adsorption physique des ions). Ceci est toutefois laissé à l'initiative des spécialistes de physico-chimie.

**II.6- REFERENCES DU CHAPITRE II**

- Barbour, S.L., The soil-water characteristic curve: a historical perspective, Can. J. Geotech. J., 35, (1998), p. 873-894.
- Blunt, M.J., Jackson, M.D., Piri, M. and Valance, P.H., Detailed physics: predictive capabilities and macroscopic consequences for pore-network models of multiphase flow, Adv. In Water Res., 25, (2002), p.1069-1089.
- Camassel, B., Sghaier, N., Prat, M. and Ben Nasrallah, S., Ions transport during evaporation in capillary tubes of polygonal cross section, Chem. Eng. Sci., 60, (2005), p. 815-826.
- Coquard, T., Camassel, B. and Prat, M., Evaporation in capillary tubes of square cross section. Proceedings of HT2005. 2005 Summer ASME Heat Transfer Conference. July 17-22. 2005. San Francisco. CA. USA
- De Gennes, P.G., F.Brochard-Wyart and D.Quéré, (2002), Gouttes. Bulles. Perles et ondes. Belin.
- Dullien, F.A.L., (1991), Porous Media. Fluid Transport and Pore Structure, Academic Press.
- Durán, J. D. G., Ontiveros, A., Chibowski, E. and González-Caballero, F., Deposition of Colloidal Zinc Sulfide on Glass Substrate, J. of Colloid Interface, 214, (1999), p. 53-63.
- Gibanova, E.V., Mashonskaya, E.V. and Cherkashina, L.M., Effect of solution concentration on quartz contact angles, Translated from Kolloidnyi Zhurnal, 50, 4, (1988), p.818-821.
- Handbook of Chemistry and Physics. Edition 1980-81. Editor Robert C. Weast. Ph.D CRC Press.
- Huinink, H.P., Pel, L. and Michels M.A.J., How ions distribute in a drying porous medium: A simple model, Physics of fluids, 14 (4), (2002. a), p.1389-1395.
- Laurindo, J.B. and Prat, M., Numerical and experimental network study of evaporation in capillary porous media. Drying rates, Chem. Eng. Sci., 53(12), (1998), p.2257-2269.
- Le Bray, Y. and Prat, M., Three dimensional pore network simulation of drying in capillary porous media, Int. J. of Heat and Mass Tr., 42, (1999), p.4207-4224.

- Plourde, F. and Prat, M., Pore network simulations of drying of capillary media. Influence of thermal gradients, *Int. J. of Heat and Mass Tr.*, 46, (2003), p.1293–1307.
- Plumb, O.A., (2000), Transport Phenomena in Porous Media: Modeling the Drying Process, p.755-785, *Handbook of Porous Media*, Ed. By K.Vafai. Marcel Dekker.
- Prat, M., Recent advances in pore-scale models for drying of porous media, *Chem. Eng. J.*, 86(1-2), (2002), p.153-164.
- Van Der Voort, P. and Vansant, E.F., Silylation of the silica surface: A review, *J.Liq.Chromatogr. Rel. Technol.*, 19, (1996), p.2723-2752.
- Wong, H., Morris, S. and Radke, C. J., Three dimensional menisci in polygonal capillaries, *J. of Coll. Int. Sci.*, 148(2), (1992), p.317-336.
- Yiotis, A.G., Boudouvis, A.G., Stubos, A.K., Tsimpanogiannis, I.N. and Yortsos, Y.C., The effect of liquid films on the drying of porous media, *AiChE J.*, 50 (11), (2004), p. 2721-2737.



*CHAPITRE III. FILMS EPAIS / EVAPORATION/  
TRANSPORT DU SEL*



# *CHAPITRE III : Films épais / Evaporation/ Transport du sel<sup>3</sup>*

## **III.1- INTRODUCTION**

Pour explorer les effets des films épais sur la cristallisation, nous étudions l'évaporation au sein de tubes capillaires en présence d'un sel dissous.

Nous considérons le cas d'un tube de section circulaire ainsi que celui d'un tube de section carrée présentant des effets capillaires secondaires (caractérisés par des écoulements le long des arêtes du tube).

Pour chaque cas, nous étudions le transfert de soluté lors de l'évaporation en combinant études d'ordre de grandeurs, solutions numériques et / ou analytiques.

Il est à noter que l'effet des variations de l'angle de contact avec la concentration en sel que nous avons documenté dans le chapitre précédent est ignoré dans ce chapitre (on suppose un angle de contact constant quelque soit la concentration en sel). Ceci est dû au fait que nous ne disposions d'aucune information sur l'impact de la concentration sur l'angle de contact à l'époque où le travail présenté dans ce chapitre a été effectué. Ceci ne remet pas en cause les principales conclusions de ce chapitre mais il est clair que reprendre l'analyse présentée ici, en y intégrant l'effet des variations de l'angle de contact, constitue une des perspectives naturelles à notre travail.

Comme dans le chapitre I, la fixation par adsorption des ions sur les parois solides est supposée négligeable.

---

<sup>3</sup> Le travail présenté dans ce chapitre est présenté sous forme d'article dans : B. Camassel, N. Sghaier, M. Prat, S. Ben Nasrallah, « Evaporation in a capillary tube of square cross section: application to ion transport », Chemical Engineering Science, 60 ; (2005), p. 815-826.

## III.2- CAPILLAIRE DE SECTION TRANSVERSALE CIRCULAIRE

### III.2.1- TRANSFERT DANS LA PHASE VAPEUR

Nous considérons l'évaporation à partir d'un capillaire de section circulaire de longueur  $L$  (figure III.1).

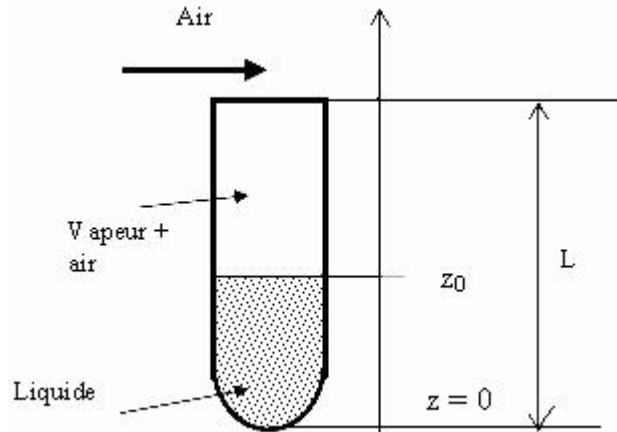


Figure III.1. Evaporation dans un capillaire de section transversale circulaire en séchage convectif

La détermination de l'expression du flux d'évaporation et de l'évolution du ménisque dans un capillaire de section circulaire dans le cas de l'eau pure est un problème classique, cf. Bird (1960). Dans le cas d'une faible fraction de la vapeur d'eau (évaporation à la température ambiante) et sous l'hypothèse classique d'un régime quasi-stationnaire dans le ciel du tube, le flux d'évaporation s'écrit :

$$e = \rho_g D \frac{(c_e - c_\infty)}{((L - z_0) + \delta)} \quad (\text{III.1})$$

Où  $\delta$ ,  $L$ ,  $z_0$ ,  $D$ ,  $\rho_g$ ,  $c_e$ ,  $c_\infty$  sont respectivement l'épaisseur uniforme de la couche diffusive (= couche limite externe) où est supposé se produire tout le transfert externe, la longueur du capillaire, la position du ménisque, le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau, la masse volumique de la phase gazeuse, la fraction massique de vapeur d'eau à la surface du milieu poreux et la fraction massique de vapeur d'eau dans l'air incident (l'écoulement externe).

La vitesse de déplacement du front s'exprime par :

$$\dot{z}_0 = \frac{dz_0}{dt} = -\frac{\rho_g D}{\rho_1} \frac{(c_e - c_\infty)}{((L - z_0) + \delta)} \quad (\text{III.2})$$

ce qui conduit à la loi suivante d'évolution de la position du front avec le temps:

$$L - z_0 = \sqrt{\frac{2\rho_g D(c_e - c_\infty)}{\rho_1} t + \delta^2} - \delta \quad (\text{III.3})$$

Comme il a été indiqué auparavant, ces expressions sont valables pour les solutions diluées, typiques pour des températures inférieures à 30°C, voir par exemple Whitaker (1991). En présence du sel l'équation (III.2) ne peut plus être résolue analytiquement puisque  $c_e$  varie en fonction de la fraction massique de sel. Pour NaCl, la réduction relative maximale de  $c_e$  est de 75% (cf. Annexe I).

### III.2.2- TRANSFERT DES IONS DANS LA PHASE LIQUIDE

L'équation de continuité dans le liquide s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial z}(\rho_1 U) = \frac{\partial \rho_1}{\partial t} \quad (\text{III.4})$$

On a aussi d'après Ben Nasrallah et al. (1991) :

$$\rho_1 = \rho_e + b\rho_s = \rho_e + b\rho_1 C \quad (\text{III.5})$$

Où  $b$  est un nombre adimensionnel qui dépend du sel et de la température et qui d'après Ben Nasrallah et al. (1991) a pour valeur  $b = 0.7$  pour NaCl et  $T=20^\circ\text{C}$ .

A partir de (III.5), on peut écrire :

$$\frac{\partial \rho_1 C}{\partial t} = \frac{\partial \rho_s}{\partial t} = \frac{1}{b} \frac{\partial \rho_1}{\partial t} \quad (\text{III.6})$$

En combinant les équations (III.6) et (III.4) on obtient :

$$\frac{\partial \rho_1 C}{\partial t} = \frac{1}{b} \frac{\partial}{\partial z}(\rho_1 U) \quad (\text{III.7})$$

En substituant (III.7) dans l'équation de convection diffusion instationnaire, on obtient:

$$\frac{\partial \rho_1 C U}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial z} \rho_1 D_s \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{1}{b} \frac{\partial}{\partial z} (\rho_1 U) \quad (\text{III.8})$$

Où  $D_s$  est le coefficient de diffusion moléculaire du sel dissous dans le liquide qui varie légèrement avec la concentration du sel (nous prenons  $D_s = 1.29 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  à  $T=20^\circ\text{C}$ ) et  $C$  est la fraction massique du sel en solution.

En intégrant cette équation par rapport à  $z$ , on obtient :

$$\rho_1 C U - \rho_1 D_s \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{1}{b} (\rho_1 U) + \text{cste} \quad (\text{III.9})$$

Ce qui nous amène à écrire que :

$$U \left( C - \frac{1}{b} \right) = D_s \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\text{cste}}{\rho_1} \quad (\text{III.10})$$

Et comme en  $z = 0$  on a  $U = 0$  et le flux du sel est nul  $\frac{\partial C}{\partial z} = 0$ , il vient  $\text{cste} = 0$

On obtient donc comme expression de  $U$  :

$$U = \frac{D_s}{\left( C - \frac{1}{b} \right)} \frac{\partial C}{\partial z} \quad (\text{III.11})$$

En remplaçant la vitesse du liquide par son expression (III.11) dans l'équation de convection diffusion, l'équation de conservation du sel s'écrit :

$$\frac{\partial \rho_1 C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \rho_1 D_s \left( 1 - \frac{bC}{(bC-1)} \right) \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (\text{III.12})$$

En posant  $D_s^* = D_s \left( 1 - \frac{bC}{(bC-1)} \right)$ , l'équation (III.12) devient :

$$\frac{\partial \rho_1 C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \rho_1 D_s^* \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (\text{III.13})$$

Les conditions aux limites et initiales sont :

$$\frac{\partial C}{\partial z} = 0 \text{ à } z=0 \quad (\text{III.14})$$

$$-\rho_1 D_s^* \frac{\partial C}{\partial z} = \rho_1 C \frac{dz_0}{dt} \text{ à } z = z_0 \quad (\text{III.15})$$

$$C = C_0 \text{ à } t = t_0 \quad (\text{III.16})$$

Comme le montre l'équation (III.15), le mouvement du ménisque induit un flux d'ions.

Il est intéressant de comparer le temps de diffusion du sel,  $t_{\text{diff}} = \frac{z_0^2}{D_s}$ , avec le temps

caractéristique du déplacement du ménisque,  $t_s = \frac{z_0}{\dot{z}_0}$

$$Pe^* = \frac{t_{\text{diff}}}{t_s} = \frac{\dot{z}_0 z_0}{D_s} = \frac{\rho_g D \Delta c}{\rho_l D_s} \frac{z_0}{(L - z_0) + \delta} \quad \text{Avec } \Delta c = c_e - c_\infty \quad (\text{III.17})$$

Pour les conditions au voisinage de 20°C,  $\frac{\rho_g D}{\rho_l D_s} \approx 20$ , ainsi  $Pe^* \approx \frac{20 \Delta c z_0}{(L - z_0) + \delta}$ , ce qui

mène, pour  $c_\infty = 0$ , à **Erreur ! Des objets ne peuvent pas être créés à partir des codes de champs de mise en forme..** On remarque donc que le Peclet diminue tant que le ménisque s'enfonce dans le

capillaire. Il varie entre les limites,  $Pe_{\min}^* \approx \frac{0.3 z_0}{L}$  (quand  $z_0 \ll L$ ) et  $Pe_{\max}^* = 0.3 \frac{L}{\delta}$

lorsque  $z_0 = L$ . Ainsi, en général le Peclet est supérieur ou égal à 1 (suivant la valeur de  $\Delta c$ ) au début du processus de séchage. On s'attend donc à ce que l'évaporation impose une concentration de sel non uniforme dans le liquide avec une concentration plus importante au-dessous du ménisque récessif. De plus, puisque le Peclet décroît lorsque le ménisque s'enfonce dans le capillaire, le degré de non-uniformité de la distribution du sel doit décroître. Quand les conditions sont telles que le Peclet devient significativement inférieur à 1, la distribution devient éventuellement quasi-uniforme. Ceci indique que la cristallisation doit se produire préférentiellement au voisinage du ménisque à cause de la surconcentration attendue dans la région du ménisque. Ceci est cohérent avec les observations de la cristallisation du NaCl dans des capillaires de section transversale circulaire présentées dans Benavente et al. (2004). En général, il est nécessaire de résoudre numériquement les équations (III.13)-(III.16) pour prédire à quelle position du ménisque la cristallisation devient possible, c'est-à-dire, quand la concentration atteint sa saturation sous le ménisque (en accord avec les données de la littérature, à supposer qu'il n'y a pas de retard à la nucléation, ou du moins qu'il est négligeable, la cristallisation est

donc supposée se produire à  $C_{sat}$ ). Cependant, dans le cas où  $Pe^*$  est inférieur à 1, la concentration doit être quasi-uniforme et peut donc être prédite à partir d'un simple bilan de masse :

$$\rho_l(t)C = \rho_l(0)C_i \quad (III.18)$$

ce qui conduit en utilisant l'équation (III.5) à :

$$\frac{C}{C_i} = \frac{\rho_e(0)}{\rho_e(t)} \frac{1-bC}{1-bC_i} = \frac{V_0}{V_l} \frac{1-bC}{1-bC_i} \quad (III.19)$$

$$\frac{C}{C_i} = \frac{1}{\omega + (1-\omega)bC_i} \quad (III.20)$$

où  $\omega = V_l / V_0$ .  $V_l$  est le volume du liquide dans le capillaire à l'instant  $t$ ,

$V_l \approx \frac{\pi d^2}{4} z_0(t)$ ,  $V_0$  est le volume initial du liquide dans le capillaire,  $V_0 \approx \frac{\pi d^2}{4} z_0(0)$ . Ceci

conduit finalement à :

$$\frac{C}{C_i} = \frac{z_0(0)}{z_0(t) + (z_0(0) - z_0(t))bC_i} \quad (III.21)$$

L'équation (III.21) peut être utilisée pour estimer une limite inférieure à la position  $z_{0c}$  du ménisque à laquelle la concentration critique de cristallisation est atteinte. L'équation (III.21) donne une estimation raisonnable de  $z_{0c}$  pour les conditions de séchage lent à la température ambiante.

Afin de simplifier la résolution numérique des équations (III.13)-(III.16), nous introduisons un nouveau système de coordonnées en utilisant  $X = z / z_0(t)$  et  $\tau = t$ , voir Finlayson et al. (1992) pour les détails :

$$z_0^2 \frac{\partial \rho_l C}{\partial \tau} - X z_0 \dot{z}_0 \frac{\partial}{\partial X} (\rho_l C) = \frac{\partial}{\partial X} \left( \rho_l D_s^* \frac{\partial C}{\partial X} \right) \quad (III.22)$$

$$\frac{\partial C}{\partial X} = 0 \text{ à } t=0 \quad (III.23)$$

$$-\rho_l D_s^* \frac{\partial C}{\partial X} = \rho_l C \dot{z}_0 \text{ pour } X=1 \quad (III.24)$$

$$C = C_i \text{ pour } t=0 \quad (III.25)$$



Le système d'équations (III.22)-(III.25) a été résolu en utilisant une méthode standard de volumes finis Patankar (1980). A titre d'exemple, nous considérons un capillaire de longueur  $L = 10 \text{ cm}$  avec  $\delta = 1 \text{ mm}$ ,  $T = 20^\circ \text{C}$ ,  $c_\infty = 0$  et une concentration initiale  $C_i = 0.5C_{\text{sat}}$ .

Après quelques tests, on trouve qu'un maillage de 100000 points espacés régulièrement et un pas de temps constant de 10s conduisent à des résultats indépendants de la discrétisation.

Nous supposons que la cristallisation se produit quand  $C$  atteint  $0.999C_{\text{sat}}$  quelque part dans le liquide. Le degré de non uniformité du profil de concentration est évalué par

$$\frac{\Delta C}{\langle C \rangle} = \frac{C(z_0) - C(0)}{\langle C \rangle}, \langle C \rangle \text{ étant la concentration moyenne, } \langle C \rangle = \frac{1}{z_0} \int_0^{z_0} C dz.$$

Les variations du Peclet donné par l'équation (III.17) et de  $\frac{\Delta C}{\langle C \rangle}$  sont illustrées sur la figure III.2. Les résultats sont cohérents avec la discussion qualitative précédente.

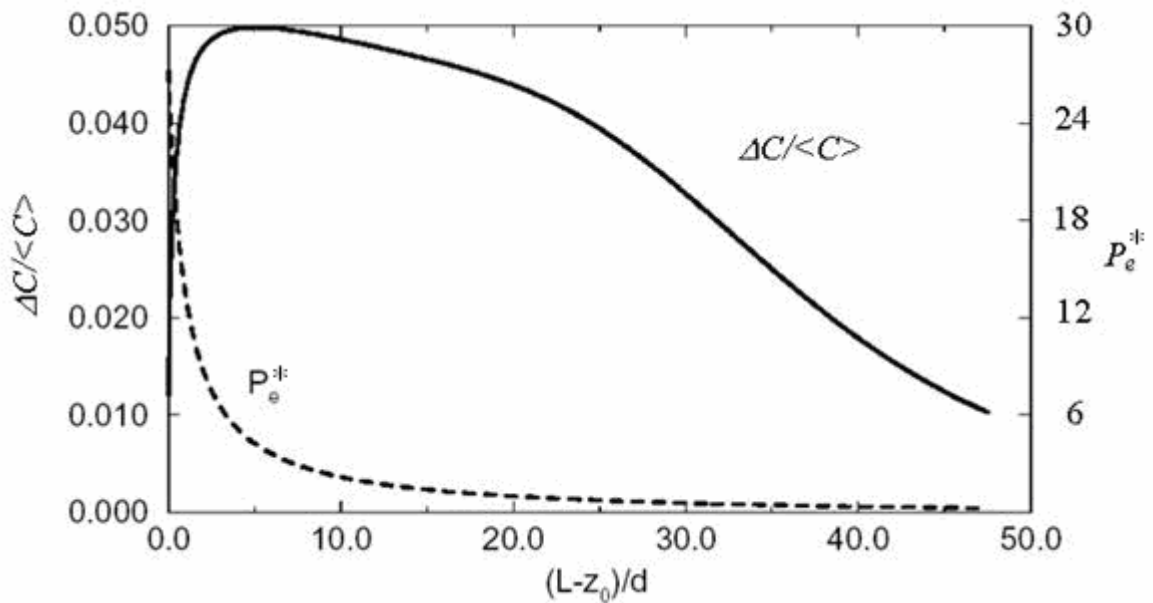


Figure III.2. Exemple de l'évolution de  $\Delta C / \langle C \rangle$  et  $Pe^*$  en fonction de la position du ménisque  $d=1 \text{ mm}$ .

La figure III.3 montre l'évolution de  $\Delta C / \langle C \rangle$  en fonction de l'humidité relative de l'air externe  $RH_\infty$  quand la cristallisation se produit, c'est-à-dire quand  $C(z_0)$  atteint la valeur de  $0.999 C_{\text{sat}}$ . On a fait varier l'humidité relative  $RH_\infty$  entre 0 et 70% (valeur proche de la fraction massique de vapeur correspondant à une humidité relative de 75%, c'est-à-dire, l'humidité relative d'équilibre au dessus d'une solution saturée en NaCl). Comme le montre la figure III.3,  $\Delta C$  est de l'ordre de quelques % de la valeur de  $\langle C \rangle$ , ce qui indique que l'équation (III.21) peut être utilisée ici pour obtenir une estimation raisonnable de la position du ménisque quand la cristallisation se produit.

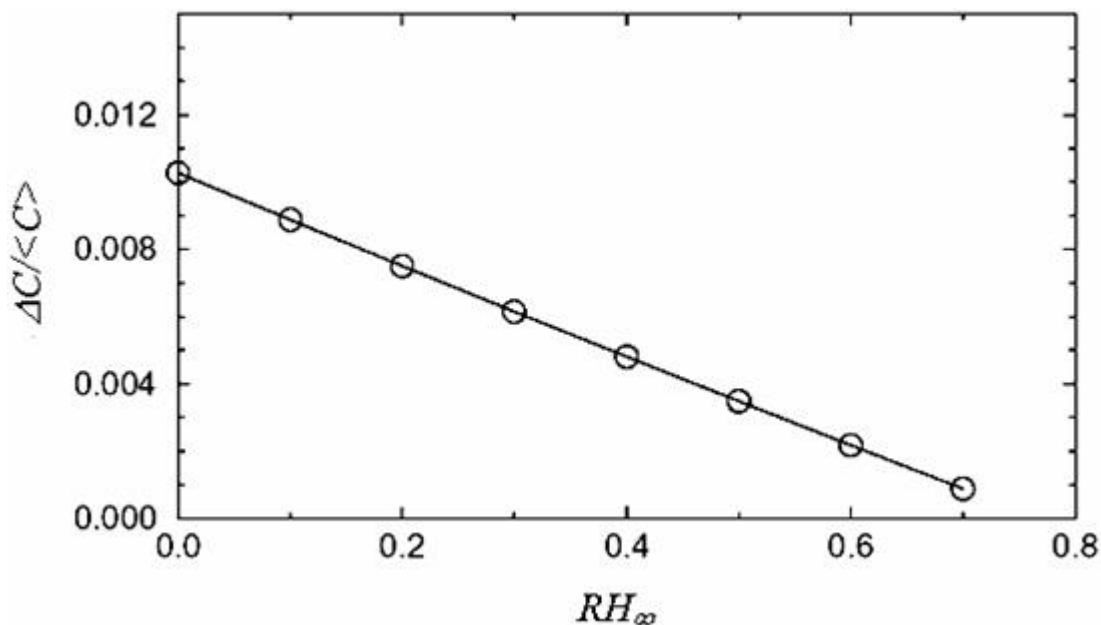


Figure III.3. Exemple d'évolution de  $\Delta C / \langle C \rangle$  en fonction de l'humidité relative dans l'air externe

### III.3- CAPILLAIRE DE SECTION TRANSVERSALE CARREE

#### III.3.1- REGIMES DE SECHAGE

Comme en drainage dans un capillaire carré, cf. Wong et al. (1992), l'évaporation dans ce type de géométrie est caractérisée par l'invasion du cœur du tube par la phase gaz et la présence de "doigts" de liquide piégés par capillarité dans les coins du tube comme cela est illustré sur la figure III.4. Plusieurs régimes d'évaporation peuvent être distingués selon les forces contrôlant l'évolution de la forme de ces doigts. Ces forces sont celles de

gravité, de viscosité et de capillarité. Comme discuté dans Camassel (2003), les effets de la gravité et de la viscosité tendent à réduire l'épaisseur des doigts quand le ménisque principal avance dans le capillaire.

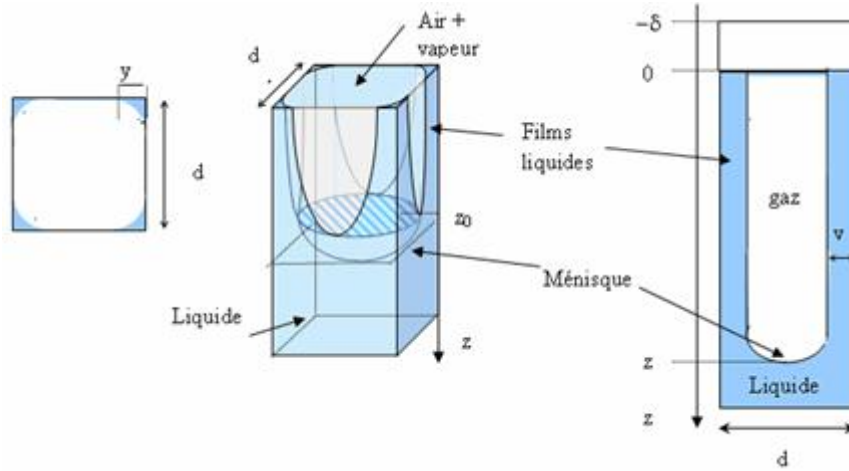


Figure III.4. Schéma du séchage convectif d'un capillaire de section transversale carrée initialement saturé par un liquide pure (l'eau)

Dans ce chapitre, nous nous limitons au régime où la gravité et la viscosité n'affectent pas significativement la forme du doigt et nous appelons ce régime «régime capillaire ». Les conditions sous lesquelles ce régime est dominant peuvent être estimées comme suit. Considérons un coin de longueur  $L$ . Nous comparons la variation de la pression le long du doigt due aux effets de la gravité ou à ceux de la viscosité à la pression capillaire. D'après Wong et al. (1992), la pression capillaire est donnée par :

$$P_c = \frac{\lambda \sigma}{d} \quad (\text{III.26})$$

Avec  $\lambda = 3,77$  avec un angle de contact  $\theta = 0$ ,  $d$  est la largeur du capillaire,  $\sigma$  est la tension de surface. La différence de pression due à la gravité est  $\Delta P_g = \rho_l g L$ , alors que la différence de pression induite par les effets visqueux peut être estimée comme  $\Delta P_{\text{vis}} \approx \frac{\lambda^2 \beta \mu L}{\rho_l d^2}$  dans laquelle  $\mu$  est la viscosité dynamique du liquide,  $\beta$  une résistance adimensionnelle, cf. Ransohoff et Radke (1988). La résistance adimensionnelle  $\beta$  dépend de la géométrie du coin et de l'angle de contact. Dans la présente étude, nous avons pris  $\beta = 100$ , ce qui est raisonnable pour des conditions aux limites sur l'interface liquide-gaz

sans contrainte de cisaillement, un degré faible d'arrondissement des coins (coin aigu) et un angle de contact faible, voir les tableaux III et IV de Ransohoff et Radke (1988). En introduisant les deux nombres adimensionnels suivants correspondant respectivement au nombre de Bond (rendant compte de la compétition entre effets de gravité et de capillarité) et au nombre capillaire (rendant compte de la compétition entre effets de viscosité et de capillarité),  $B = \frac{\Delta P_g}{P_c} = \frac{d\rho_1 g L}{\lambda \sigma}$  et  $Ca = \frac{\Delta P_{vis}}{P_c} = \frac{\lambda \beta e \mu L}{\rho_1 d \sigma}$ , on peut évaluer le

domaine de validité du régime capillaire à partir des résultats de la figure III.5 montrant l'évolution de B et Ca en fonction de la taille du capillaire pour différentes vitesses d'évaporation ( $u = e/\rho_1$ ) et  $L = 0.1m$ . Comme on peut le voir sur cette figure, les effets gravitaires peuvent être négligés pour  $d \leq 50 \mu m$  et les effets visqueux pour  $d \geq 10 \mu m$  pour  $L \leq 0.1m$  et pour des vitesses d'évaporation inférieures à  $10^{-5} m/s$ , ce qui est représentatif du séchage lent. Naturellement les effets gravitaires sont négligeables quand le tube est horizontal.

A titre d'exemple, on considère dans cette étude un capillaire de section transversale carrée de taille  $d = 1mm$  et de longueur  $L = 10cm$  placé horizontalement avec des vitesses externes inférieures à  $10^{-5} m/s$  de façon à se situer dans le régime capillaire. Ce cas sera comparé à celui du capillaire de section transversale circulaire.

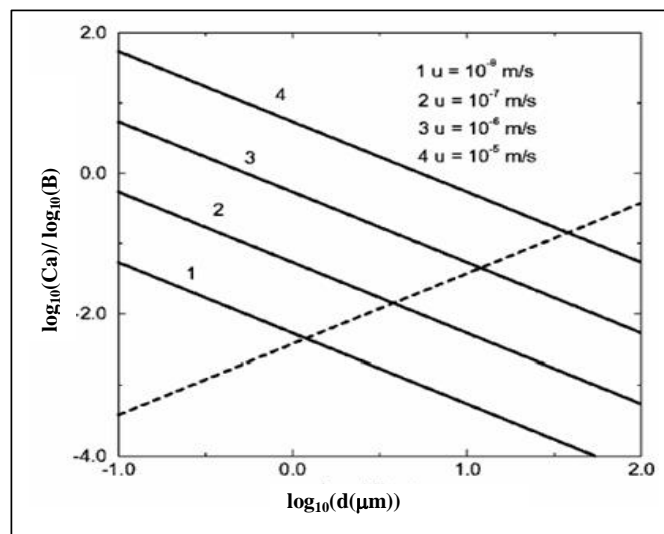


Figure III.5. Evolution de B (ligne en pointillé) et Ca (lignes continues) en fonction de la taille du capillaire pour différentes vitesses d'évaporation ( $u = e/\rho_1$ ) et  $L=0.1m$ .

### III.3.2- LE TRANSPORT DIFFUSIF DANS LA PHASE GAZEUSE

Le problème 3D, décrivant le transport de la vapeur d'eau dans le ciel gazeux du tube, est traité dans Benavente et al. (2004) tandis que l'épaisseur d'un film de coin est donnée dans le cas du régime capillaire pour un fluide parfaitement mouillant par  $y = \frac{d}{3.77}$ , cf. Wong et al. (1992) (voir la figure III.4 pour la définition de  $y$ . Cette figure montre également la distribution schématique de la phase liquide et de la phase gazeuse à l'entrée du tube). On a donc  $S' = y^2(4 - \pi)$  où  $S$  désigne la section transversale des films liquides à l'entrée du capillaire (avec la schématisation proposée, on ignore la nécessaire évolution de la courbure de l'interface liquide-gaz des films de coin le long de  $z$  à l'entrée du tube).

Les résultats représentés dans Camassel et al. (2003) suggèrent une version simplifiée du modèle à priori suffisante pour notre analyse du transport de sel. Ce modèle simplifié est analogue à celui représenté dans Yiotis et al. (2004). Cependant contrairement à Yiotis et al. (2004), les effets visqueux sont négligés. La simplification découle de l'utilisation de la fraction massique moyenne de la vapeur d'eau  $\bar{c}$  sur une section transversale à la place du champ détaillé 3D de la fraction massique vapeur d'eau.

Dans ces conditions, l'équation de transport de la vapeur d'eau dans le tube s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial z} \left( \rho_g (d^2 - S') D \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} \right) + Q_{ev} = 0 \quad (III.27)$$

avec comme conditions aux limites :

$$\rho_g (d^2 - S') \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} = e(d^2 - S') = \rho_g (d^2 - S') D \frac{(\bar{c} - c_\infty)}{\delta} \text{ à } z=0 \quad (III.28)$$

$$\bar{c} = c_e \text{ à } z = z_0 \quad (III.29)$$

Dans l'équation (III.27), le terme source  $Q_{ev}$  qui représente l'évaporation interne à la surface des doigts de liquide est simplement exprimée par :

$$Q_{ev} = \rho_g h' P' D \frac{(c_e - \bar{c})}{(d/2)} \quad (III.30)$$

Avec  $P'$  le périmètre mouillé, c'est-à-dire  $P' = 2\pi y$ ,  $h'$  est un paramètre ajustable.  $h' = 4$  conduit à un accord raisonnable avec les simulations 3D présentées dans Ransohoff et Radke (1988).

Dans ce modèle, le flux total d'évaporation est donné par :

$$E_t = \rho_g S' D \frac{(c_e - c_\infty)}{\delta} + \rho_g (d^2 - S') D \frac{(\bar{c}(0) - c_\infty)}{\delta} \quad (\text{III.31})$$

Tandis que l'évolution du ménisque principal (= point le plus avancé au sein du tube de l'interface liquide-gaz) en fonction du temps s'écrit :

$$\rho_l (d^2 - S') \frac{dz_0}{dt} = E_t \quad (\text{III.32})$$

Une solution de ce modèle simplifié est obtenue en résolvant analytiquement l'équation (III.27). Ce qui donne :

$$\bar{c} = c_e - \psi \left( \exp(-\sqrt{\alpha} z) - \exp(\sqrt{\alpha} (z - 2z_0)) \right) \quad (\text{III.33})$$

Avec  $\psi = \frac{c_e - c_\infty}{(1 + \delta\sqrt{\alpha} + (\delta\sqrt{\alpha} - 1)) \exp(-2\sqrt{\alpha} z_0)}$  et  $\alpha = \frac{2h'P'}{(d^2 - S')d}$

Ici  $\sqrt{\alpha} = \frac{4}{d} \sqrt{\frac{\pi y}{d \left( 1 - \frac{y^2}{d^2} (4 - \pi) \right)}}$  c'est-à-dire  $\sqrt{\alpha} \approx \frac{d}{4} \sqrt{\frac{d}{3.3y}}$

Ceci indique clairement que  $\bar{c}$  varie significativement seulement sur une petite distance à l'entrée du tube  $\approx \frac{d}{4} \sqrt{\frac{d}{3.3y}}$ . Il y a donc un effet d'écrantage des gradients de fraction massique de vapeur dans le ciel gazeux du tube dû à la présence du liquide dans les coins. Quand  $z_0$  est supérieure à cette distance, le flux d'évaporation devient pratiquement constant et s'écrit :

$$E_t = \rho_g D S' \frac{(c_e - c_\infty)}{\delta} + \rho_g (d^2 - S') D \frac{(c_e - c_\infty)}{\delta} \left( \frac{\delta\sqrt{\alpha}}{1 + \delta\sqrt{\alpha}} \right) \quad (\text{III.34})$$

### III.3.3- LE TRANSPORT DES IONS

Modéliser le transport du sel dans la phase liquide est plus compliqué que dans le cas du capillaire circulaire. A priori une possibilité intéressante est de considérer une équation de la forme :

$$\frac{\partial \rho_1 S' C}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} (\rho_1 U S' C) = \frac{\partial}{\partial z} \left( \rho_1 S' D_s \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (\text{III.35})$$

Où  $C, D_s$  et  $S'$  sont respectivement la fraction massique moyenne du sel dissous à la position  $z$ , le coefficient de diffusion (dispersion) du sel dissous dans le liquide et  $S'$  l'aire occupée par le liquide dans la section transversale du tube positionnée à la cote  $z$ .

Cependant, la région du ménisque est difficile à décrire correctement avec ce modèle à cause du déplacement du ménisque principal et du saut de  $S'$ .

Pour cette raison, nous avons considéré un modèle à deux zones, comme le décrit ci-dessous la (figure III.6).

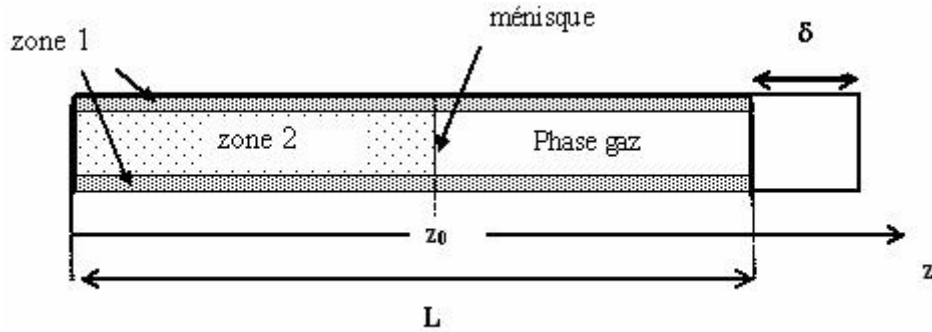


Figure III.6. Schéma du modèle à deux zones pour le transport du sel dans un tube de section transversale carrée. Les zones 1 et 2 sont des régions liquides.

L'équation gouvernant le transport de sel dans la zone 1 est donnée par :

$$\frac{\partial \rho_1 S'_1 C_1}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} (\rho_1 U_1 S'_1 C_1) = \frac{\partial}{\partial z} \left( \rho_1 S'_1 D_s \frac{\partial C_1}{\partial z} \right) + \rho_1 h' P' D_s \frac{(C_2 - C_1)}{d/2} \quad (\text{III.36})$$

Les conditions aux limites sont :

$$\rho_1 U_1 S'_1 C_1 - \rho_1 S'_1 D_s \frac{\partial C_1}{\partial z} = 0 \text{ à } z=0 \text{ et } z=L \quad (\text{III.37})$$

D'une façon similaire, l'équation de transport de sel dans la zone 2 est exprimée par :

$$\frac{\partial \rho_1 S'_2 C_2}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \rho_1 S'_2 D_s \frac{\partial C_2}{\partial z} \right) + \rho_1 h' P' D_s \frac{(C_1 - C_2)}{d/2} \quad (\text{III.38})$$

alors que les conditions aux limites s'écrivent :

$$\rho_1 S'_2 D_s \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \text{ à } z=0 \quad (\text{III.39})$$

$$\rho_1 S'_2 D_s \frac{\partial C_2}{\partial z} = -\rho_1 C_2 S'_2 \frac{dz_0}{dt} \text{ à } z = z_0 \quad (\text{III.40})$$

Avec  $S'_1 = S' = y^2(4 - \pi)$  et  $S'_2 = d^2 - S'$ . La fraction initiale de sel dans les deux régions est  $C_i$ . Avec cette formulation,  $C_1$  et  $C_2$  sont respectivement les fractions massiques moyennes du sel à  $z$  dans les régions 1 et 2. Le coefficient  $h'P'$  dans les équations (III.36) et (III.38) est défini comme dans la section (3.2). Notons que la vitesse induite par la variation de la densité du liquide est négligée dans la région 2. Il est clair que la vitesse dans la phase liquide induite par évaporation est uniquement significative dans les coins liquides, c'est-à-dire la région 1 correspondant à  $z_0 \leq z \leq L$ , l'advection peut être négligée dans la zone 2 ainsi que dans la zone 1 pour  $0 \leq z \leq z_0$ .

### III.3.4- CONSERVATION DE LA MASSE DANS LES DOIGTS

L'équation de conservation de la masse de sel dans les doigts s'écrit :

$$\frac{\partial \rho_1 S'_1}{\partial t} + \frac{\partial q_m}{\partial z} = -Q_{ev} \quad z_0 \leq z \leq L \quad (\text{III.41})$$

où  $q_m$  désigne le débit massique dans les doigts ( $q_m = \rho_1 U_1 S'_1$ ). Les conditions initiales et aux limites associées à l'équation (III.41) s'écrivent :

$$S'_1 = S', \quad q_m = q_0 \quad \text{à} \quad t=0 \quad (\text{III.42})$$

$$q_m = -\rho_g S'_1 D \frac{(c_e - c_\infty)}{\delta} \quad \text{pour} \quad z=L \quad (\text{III.43})$$



### III.3.5- CONSERVATION DE LA MASSE DANS LA TOTALITE DU LIQUIDE

L'évolution de la position du ménisque en fonction du temps est déduite de la conservation de la masse globale qui s'exprime par :

$$\rho_1(S'_1(z_0) - d^2) \frac{dz_0}{dt} = q_m(z_0) + q_{ev} \quad (III.44)$$

$$\text{Avec } q_{ev} = -\rho_g(d^2 - S_1)D \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} \text{ à } z=z_0$$

### III.3.6- METHODE DE RESOLUTION

Le problème (III.27)-(III.44) a été résolu numériquement en utilisant une combinaison de méthodes standard. L'équation (III.27) est résolue numériquement puisque maintenant  $c_e$  varie avec  $z$ . Nous utilisons une méthode de volumes finis, cf. Patankar (1980).

Nous avons vérifié que la solution analytique (équation III.33) est retrouvée avec une bonne précision pour  $c_e = \text{constante}$ . Une méthode de volumes finis a été aussi utilisée pour résoudre l'équation (III.36) en se basant sur un schéma totalement implicite. Le terme convectif est discrétisé en utilisant un schéma upwind. Les non linéarités sont traitées par une méthode itérative, pour plus de détails voir Patankar (1980). De façon similaire au cas du capillaire circulaire, nous avons utilisé un changement de coordonnées en posant  $X = z/z_0(t)$  et  $\tau = t$  pour résoudre l'équation (III.38). Ceci conduit à exprimer les équations (III.38)-(III.40) comme suit :

$$\frac{\partial \rho_1 S'_2 C_2}{\partial \tau} - X \frac{\dot{z}_0}{z_0} \frac{\partial}{\partial X} (\rho_1 S'_2 C_2) = \frac{1}{z_0^2} \frac{\partial}{\partial X} \left( \rho_1 S'_2 D_s \frac{\partial C_2}{\partial X} \right) + \rho_1 h' P' D_s \frac{(C_1 - C_2)}{d/2} \quad (III.45)$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial X} = 0 \quad \text{à} \quad X=0 \quad (III.46)$$

$$-\rho_1 \frac{D_s}{z_0} \frac{\partial C_2}{\partial X} = \rho_1 C_2 \frac{\dot{z}_0}{z_0} \text{ à } X=1 \quad (III.47)$$

Ce problème est également résolu par une technique de volume fini, cf. Patankar (1980). Comme  $C_1$  et  $C_2$  sont calculés sur des maillages différents, des interpolations linéaires

sont utilisées pour évaluer  $C_1$  aux nœuds du maillage de la zone 2 et  $C_2$  aux nœuds du maillage de la zone 1 (dans la région  $0 \leq z \leq z_0$ ).

Les équations (III.41) et (III.44) sont résolues en utilisant la méthode d'Euler.

Comme dans le cas du tube rond, on s'attend à ce que la fraction massique du sel soit uniforme dans le liquide quand la diffusion est suffisamment rapide, comparée à la vitesse de séchage, c'est-à-dire pour des taux d'évaporation très faibles. Dans ces conditions, l'évolution de la fraction massique est simplement donnée par l'équation (III.20):

$$\omega = \frac{z_0 d^2 + S'(L - z_0)}{L d^2} \quad (\text{III.48})$$

Où  $\omega$  est la saturation globale du liquide dans le capillaire.

Pour que les équations (III.20) et (III.48) soient valables, il faut :

$$Pe^* = \frac{U(L - z_0)}{D_s} \ll 1 \quad (\text{III.49})$$

Où  $U$  est la vitesse caractéristique du liquide dans les doigts.  $U$  peut être estimée

$$\text{par } U \approx \frac{\rho_g D}{\rho_l} \frac{d^2}{S'} \frac{(c_e - c_\infty)}{\delta} \approx \frac{\rho_g D}{\rho_l} \frac{d^2}{S'} \frac{\Delta c}{\delta}.$$

Par conséquent le Peclet dans l'équation (III.49) peut être exprimé par :

$$Pe^* = \frac{\rho_g D \Delta c}{\rho_l D_s} \frac{d^2}{S'} \frac{L - z_0}{\delta} \quad (\text{III.50})$$

Pour les conditions proches de 20°C et  $c_\infty=0$ , ceci mène à :

$$Pe^* \approx 6 \frac{(L - z_0)}{\delta} \quad (\text{III.51})$$

Notons que la valeur 6 du pré-facteur numérique de l'équation (III.51) est pratiquement 20 fois supérieure à celle de  $Pe^*_{\max}$  estimée pour le capillaire circulaire pour  $z_0 \sim L$ . Ceci est directement dû au rapport  $d^2/S'$  étant égal à 17. A partir de l'équation (III.50), on déduit que  $Pe^* \approx 6 \frac{(L - z_0)}{\delta} > 1$  dès que  $(L - z_0) \geq 0.16\delta$ . Ceci indique que pour les

conditions usuelles du séchage à l'ambiante, il existe un effet convectif important dans les doigts qui induit une accumulation significative de sel à l'entrée du tube. On s'attend donc à ce que la cristallisation se produise préférentiellement à l'entrée du tube.

Par ailleurs nous notons que le Peclet croît continuellement quand le ménisque principal avance dans le capillaire. Ceci est différent du comportement dans le cas du capillaire circulaire illustré sur la figure III.2. En effet, contrairement au capillaire carré,  $Pe$  décroît quand le ménisque a suffisamment avancé dans le capillaire circulaire.

A titre d'exemple nous considérons un tube capillaire de longueur  $L = 10$  cm et de taille  $d = 1$  mm pour deux valeurs de  $\delta$ ,  $\delta = 1$  et  $10$  mm (régime capillaire), et une concentration initiale de sel  $C_0 = 0.1C_{sat}$  pour une température ambiante  $T = 20^\circ\text{C}$ . Un maillage de 100000 nœuds régulièrement espacés est utilisé dans les deux régions 1 et 2. Le pas de temps est pris dans la gamme (1-100s), il est choisi en fonction de l'humidité relative externe (plus le flux d'évaporation initial est important plus le pas de temps est petit).

Nous faisons varier l'humidité relative de l'aire externe  $RH_\infty$  entre 0 et 70% (qui est proche de la fraction massique de vapeur correspondante à l'humidité relative de 75% qui existe au-dessus d'une solution saturée en NaCl).

Nous déterminons  $\Delta C = C_1(L) - C_2(z_0)$ , c'est à dire la différence entre la fraction massique du sel à l'entrée du tube et celle juste sous le ménisque principal quand la cristallisation se produit. La figure III.7 montre l'évolution de  $\Delta C / \langle C \rangle$  en fonction de  $RH_\infty$ . Comme prévu la fraction massique du sel est beaucoup plus importante à l'entrée du capillaire.

Notons aussi que le rapport  $\Delta C / \langle C \rangle$  est environ 100 fois plus important que dans le cas du capillaire circulaire (figure III.3).

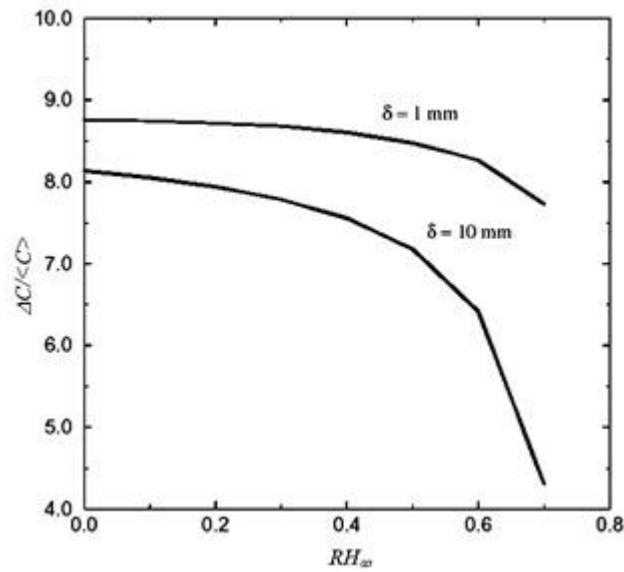


Figure III.7. Exemple d'évolution de  $\Delta C / \langle C \rangle$  en fonction de  $RH_{\infty}$  pour un capillaire de section transversale carrée

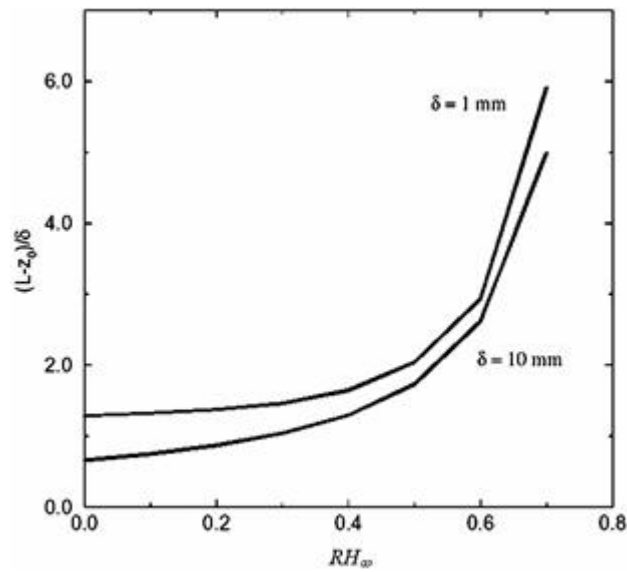


Figure III.8. Exemple d'évolution de la position du ménisque principal lorsque la cristallisation se produit en fonction de  $RH_{\infty}$  pour un capillaire de section transversale carrée.

Comme le montre la figure III.7, l'ordre de grandeur de  $\Delta C$  est pratiquement le même pour les deux valeurs de  $\delta$ . Ceci suppose que la cristallisation se produit pour le même nombre de Peclet dans les deux cas. D'après l'équation (III.47), on s'attend alors à ce que la profondeur atteinte par le ménisque dans le capillaire quand la cristallisation se produit

soit environ 10 fois plus importante pour  $\delta = 10\text{mm}$  que pour le cas  $\delta = 1\text{mm}$ . Ceci est confirmé par la simulation illustrée dans la figure III.8 qui montre l'évolution de  $(L - z_0)/\delta$  (la profondeur adimensionnelle atteinte par le ménisque principal quand la cristallisation se produit) en fonction de  $RH_\infty$ .

### III.4- CONCLUSION

Des modèles de transport de sel dissous (NaCl) durant l'évaporation dans des capillaires de sections transversales carrées ou circulaires ont été développés et exploités.

La distribution des ions quand la fraction massique de saturation est atteinte est trouvée remarquablement différente pour les deux formes de capillaires. Pour les conditions étudiées, représentatives du séchage à la température ambiante, la distribution de la fraction massique du sel dans le capillaire circulaire est légèrement non uniforme. Une fraction massique légèrement plus importante est prédite sous le ménisque progressant au sein du tube. On s'attend donc à ce que la cristallisation se produise préférentiellement immédiatement sous ce ménisque.

En revanche, à cause des effets convectifs dans les films liquides de coins, la fraction massique du sel devient plus importante à l'entrée du tube de section transversale carrée durant le séchage que sous le ménisque principal progressant à l'intérieur du tube. Dans ce cas, on s'attend à ce que la cristallisation se produise préférentiellement à l'entrée du tube et non au niveau du ménisque principal. De plus, en raison des effets des films sur le taux de séchage et sur le transport des ions, la cristallisation doit se produire beaucoup plus tôt dans le capillaire carré que dans le capillaire circulaire.

Ainsi, les résultats de ce chapitre suggèrent que les effets des films liquides épais piégés dans les singularités géométriques (coins) de l'espace des pores doivent être considérés aussi bien dans l'analyse du séchage que dans le transport de sel dans les milieux poreux. Cependant, il est clair que les tubes étudiés représentent une géométrie de pore extrêmement idéalisée. D'autres études sont de toute évidence nécessaires pour généraliser nos résultats aux milieux poreux. Ceci sera illustré en partie dans le chapitre V de cette thèse.

Enfin, comme nous l'avons signalé dans l'introduction, la variation de l'angle de contact avec la concentration en sel (cf. Chapitre II) n'a pas été prise en compte dans l'analyse et seul le régime capillaire a été considéré, en ce qui concerne le tube carré. Une perspective naturelle à ce chapitre est d'abord de prendre en compte les variations d'angle de contact, en suite d'inclure l'influence des effets visqueux et de gravité et aussi de vérifier par voie expérimentale les résultats à partir d'essais mettant en jeu des tubes capillaires.

### III.5- REFERENCES DU CHAPITRE III

- Benavente, D., Garcia del Cura, M.A., Garcia-Guinea, J., Sanchez-Moral, S. and Ordenez, S., Role of pore structure in salt crystallization in unsaturated porous stone, *Journal of Crystal Growth*, 260 (3–4), (2004), p. 532–544.
- Ben Nasrallah, S., Damak, O., Ben Dhia, H. and Arnaud, G., Transfert de soluté au cours du séchage convectif, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 34, (1991), p. 911–917.
- Bird, R.B., Stewart, W.E. and Lightfoot, E.N., (1960), *Transport Phenomena*, Wiley, New York.
- Camassel, B., (2003), Contribution à l'étude du changement de phase liquide vapeur en milieu poreux. Ph.D. Thesis, INPT.
- Finlayson, B.C., (1992), *Numerical Methods for Problems with Moving Fronts*, Ravenna Park Publishing, Seattle, Washington, USA.
- Patankar, S.V., 1980, *Numerical heat transfer and fluid flow*, HPC.
- Ransohoff, T.C. and Radke, C.J., Laminar flow of wetting liquid along the corners of a predominantly gas-occupied noncircular pore, *J. of Colloid Interface Science*, 121, (1988), p. 392-398.
- Whitaker, S., Role of the species momentum equation in the analysis of the Stefan diffusion tube, *Industrial Engineering and Chemical Research*, 30, (1991), p. 978–983.
- Wong, H., Morris, S. and Radke, C.J., Three dimensional menisci in polygonal capillaries, *Journal of Colloid Interface Science*, 148 (2), (1992), p. 317–336.
- Yiotis, A.G., Boudouvis, A.G., Stubos, A.K., Tsimpanogiannis, I.N. and Yortsos, Y.C., The effect of liquid films on the drying of porous media, *A.I.Ch.E. Journal*, 50(11), (2004), p. 2721–2737.





## *PARTIE B- EVAPORATION AVEC CRISTALLISATION*

### *CHAPITRE IV: CRISTALLISATION ET MOUILLABILITE*

### *CHAPITRE V : EXPERIENCES DE SECHAGE AVEC DES MILIEUX POREUX MODELES: EFFET DE LA MOUILLABILITE & ACCELERATION DU SECHAGE INDUITE PAR LES EFFLORESCENCES*



## *CHAPITRE IV. CRISTALLISATION ET MOUILLABILITÉ*



# *Chapitre IV : Cristallisation et mouillabilité*

## **IV.1- INTRODUCTION**

Il existe une très vaste littérature sur la cristallisation en général, branche de la physique qui constitue un domaine très actif de recherche, que ce soit pour son intérêt fondamental ou pour ses nombreuses applications où des phénomènes de cristallisation interviennent. Toutefois, du moins à notre connaissance, la littérature rudimentaire sur la cristallisation est en fait assez pauvre, si on la restreint aux situations qui nous intéressent directement, c'est-à-dire au cas de la formation des cristaux par évaporation au cours de l'efflorescence en cours de croissance. En dehors du travail assez limité présenté dans Du et Stone (1996), l'analyse et l'étude de la formation des efflorescences (et des subflorescences) ont été essentiellement le propre des géologues ou des spécialistes en minéralogie ou en pétrographie suivant des approches principalement naturalistes et donc purement descriptives, cf. par exemple Cooling et al. (1930) ou plus récemment Rodriguez-Navarro et al. (2002). Il semble donc en particulier que la modélisation de la formation des efflorescences et de leur croissance soit un sujet complètement ouvert. Ceci constitue une perspective à notre travail. Dans le cadre de ce mémoire, l'objectif est plus modeste et vise à mieux cerner, à partir d'expérimentations de nature exploratoire, la problématique de la formation et de la croissance des efflorescences.

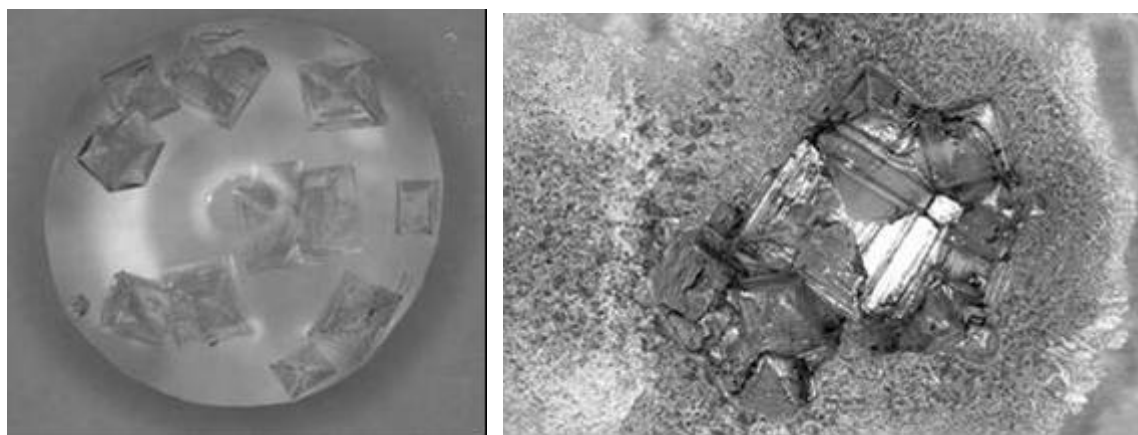
Ainsi dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'impact de la mouillabilité du substrat sur le développement d'efflorescences le long de plaques lisses en contact avec une solution aqueuse saturée en NaCl. Dans ce but, des expériences de cristallisation ont été réalisées en utilisant des plaques de verre hydrophiles et hydrophobes ainsi que des plaques de plexiglas légèrement hydrophiles.

## IV.2- LA HALITE EN TANT QUE MILIEU POREUX

Comme cela va être montré dans ce qui suit, une caractéristique majeure de la cristallisation est que la halite (la halite désigne le minéral formé par les cristaux de NaCl) formé est un milieu poreux. Ainsi l'eau peut circuler à travers la halite et être transportée par capillarité à la surface de la halite où elle s'évapore. Ceci représente le mécanisme majeur affectant le séchage en présence du sel cristallisé.

La nature poreuse des efflorescences peut être mise en évidence de plusieurs manières. Une façon simple est de mettre de la halite sèche obtenue par évaporation comme cela est décrit plus bas dans ce chapitre en contact avec une solution saturée en NaCl contenant un colorant rouge. Nous observons une invasion très rapide (pratiquement instantanée) de la structure de la halite par la solution (voir section IV.5).

La structure de la halite devient entièrement rouge à la fin de ce processus d'invasion. Nous interprétons ce processus comme un processus d'imbibition piloté par la capillarité à travers un réseau de pores, Dullien (1991).



*Figure IV.1. Deux stades de la cristallisation de la halite obtenus à partir de l'évaporation d'une goutte posée sur une plaque.*

La confirmation de l'existence de pores à l'intérieur de la structure de la halite formée par évaporation a été obtenue en utilisant un microscope à balayage électronique. En effet comme expliqué par exemple dans Rodriguez-Navarro et Doehne (1999), diverses

structures de la halite peuvent être obtenues par évaporation. Comme illustré sur la figure IV.1, deux d'entre elles peuvent être observés à partir des expériences d'évaporation de gouttes sur des plaques de verres. Au moins trois grandes étapes principales peuvent être distinguées quand une goutte de solution s'évapore. Durant le premier stade, le sel est en solution dans le liquide. Durant le second stade, les cristaux croissent et probablement se déplacent dans la goutte. De nouveaux cristaux peuvent apparaître et croître jusqu'à ce que les cristaux fusionnent et forment un agglomérat de halite de forme complexe. La dernière étape est caractérisée par la formation d'un « halo » d'efflorescence en périphérie de la structure principale de la halite. Le faciès des cristaux obtenus dépend de la vitesse d'évaporation, voir par exemple Kern (1953) pour plus de détails.

A la fin du stade d'efflorescence, la formation de la halite peut être considérée comme sèche. Ainsi la formation des efflorescences dure jusqu'à ce qu'il ne reste plus d'eau dans la structure de la halite.

La formation d'efflorescence est un processus complexe résultant du couplage de transfert de masse et de changement de phase, ceci est discuté plus en détail dans la section IV.4.

Le second stade, à partir du début de la cristallisation jusqu'au début de la formation des efflorescences, est caractérisé par l'inversion de la fraction volumique. Quand le premier cristal apparaît, la fraction du volume d'eau  $\varepsilon_v$  (définie comme  $\varepsilon_v = V_w / V$  où  $V$  est le volume de la goutte et  $V_w$  est le volume d'eau dans la goutte) est plus importante que la fraction volumique de la halite. Puis la fraction d'eau diminue au cours du processus d'évaporation et donc la fraction de volume de halite croît jusqu'au stade où la halite forme un seul ou plusieurs corps de structures poreuses saturés d'eau. Ainsi, en accord avec les observations de Rodriguez-Navarro et Doehne (1999), les cristaux de NaCl donnent d'abord naissance à des structures plus ou moins cubiques (cf. Kern (1953)), qui croissent dans le coeur ou aux bords de la goutte. Dans un second stade, on observe des formations nettement plus « dendritiques » et désordonnées se développant sur l'extérieur des bords de la goutte formant ainsi des efflorescences périphériques ressemblant à une fine dentelle. Dans les expériences d'évaporation à partir d'une plaque partiellement

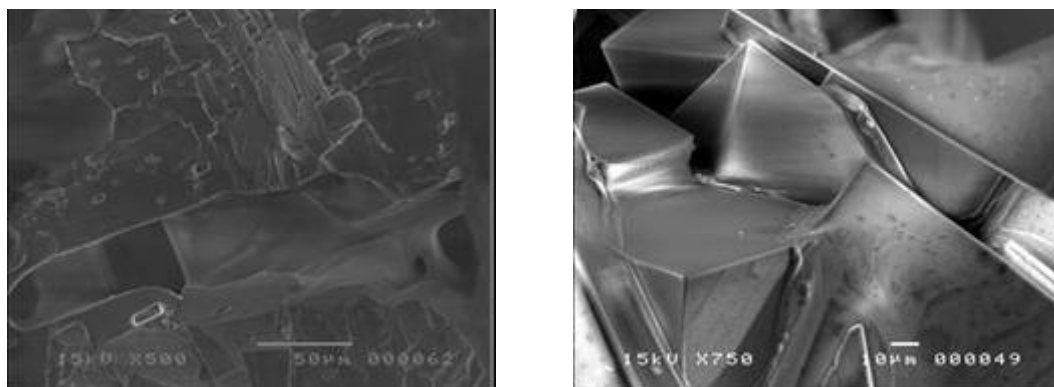
émergée dans une solution saline de NaCl nous observons des formations encore plus désordonnées contenant des structures à plus grande échelle comme cela est montré sur la figure IV.2.

Comme cela peut être observé sur la figure IV.2, les efflorescences sont des motifs multi échelles ressemblant un peu à des motifs DLA (agrégation limitée par la diffusion), voir par exemple Meakin (1998), et souvent proche de l'aspect d'un chou-fleur. Ainsi nous pouvons distinguer deux structures macroscopiques principales de la halite dans nos expériences : des structures cubiques ou pyramidales (figure IV.1) et des structures ressemblant à des fractals (figure IV.2).

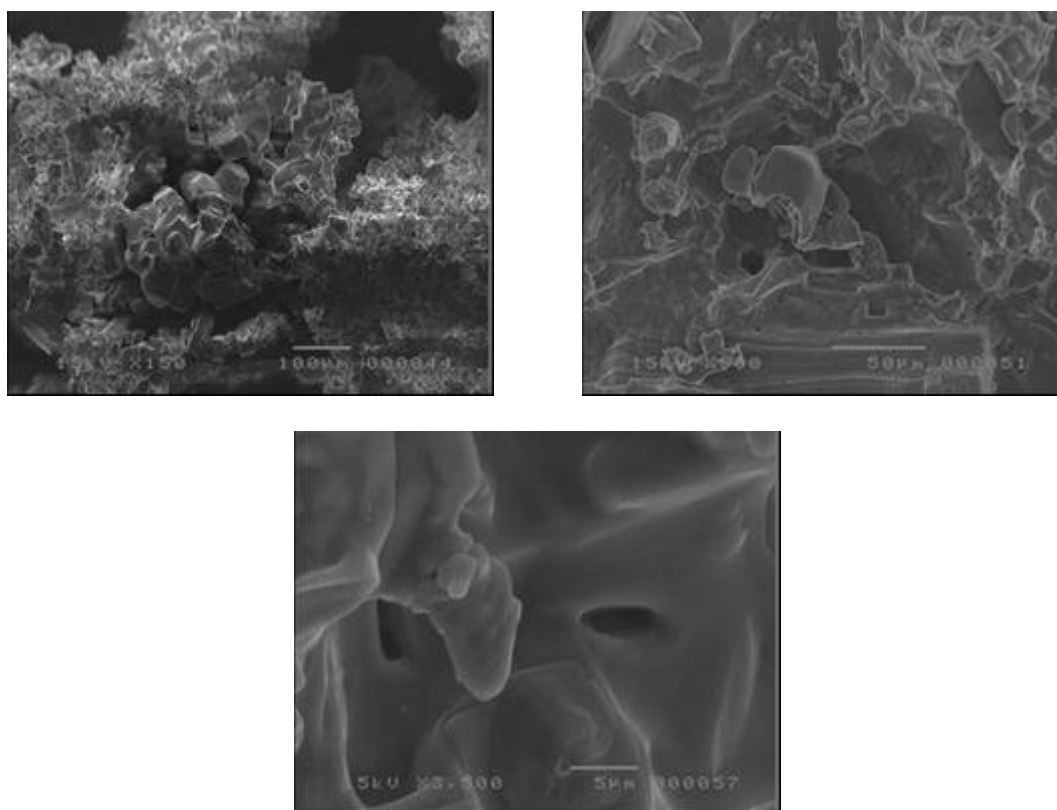


*Figure IV.2. Structure 'Chou fleur' de la halite. L'épaisseur de la couche de sel est de quelques millimètres.*





*Figure IV.3. Micrographies ESEM des cristaux cubiques de la halite.*



*Figure IV.4. Micrographies ESEM des cristaux de la halite en forme de choux-fleur*

Les micrographies obtenues par microscope électronique à balayage (Annexe VII) des structures pyramidales et des structures “choux-fleurs” sont montrées respectivement sur les figures IV.3 et IV.4.

Les pores sont visibles sur les deux structures. La porosité peut être associée en partie aux fractures entre deux cristaux cubiques dans les structures pyramidales. Plus intéressants pour notre étude sont les pores des structures des choux-fleurs. Les micrographies révèlent des pores dont les dimensions sont dans la gamme [0.5, 10  $\mu\text{m}$ ] en plus des pores plus larges associées à la structure externe des efflorescences.

La littérature sur les propriétés poreuses de la halite est pauvre. Les valeurs des perméabilités de la halite reportées dans la littérature concernent la halite rencontré dans les formations souterraines sont très faibles, typiquement de l'ordre [ $10^{-22} \text{m}^2$ ,  $10^{-19} \text{m}^2$ ], voir par exemple Berest et al. (2004). Les valeurs des porosités sont aussi très faibles, généralement de l'ordre de [1%-5%]. Ces valeurs ne sont pas incompatibles avec les Micrographies ESEM, du moins pour les structures pyramidales. Une question est de savoir si ces valeurs sont aussi applicables pour les « choux-fleurs ». Il est très probable qu'en raison de la structure fort différente des choux-fleurs, la porosité et la perméabilité de ces efflorescences très désordonnées soient différentes. Cependant ceci reste à explorer et constitue également une perspective à notre travail.

### IV.3- MONTAGE EXPERIMENTAL

#### IV.3.1- MANIPULATIONS

Le montage expérimental est représenté par la figure IV.5. Un bac est gravé dans une plaque de plexiglas. Le bac est de profondeur 2 cm, de largeur 10 cm et de longueur 16.5 cm. Deux plaques sont posées dans le bac comme schématisé sur la figure IV.5. Nous utilisons des plaques de verres et des plaques en plexiglas. Les plaques de verre sont de longueurs 9cm, de largeur 7 cm et d'épaisseur 4 mm. La surface de la plaque est polie sans défauts majeurs (par exemple des rayures) visibles sur les plaques. Les plaques de plexiglas sont de même dimension à l'exception de l'épaisseur qui est de 5mm. Comme, il est schématisé sur la figure IV.5, les plaques sont en contact entre elles.

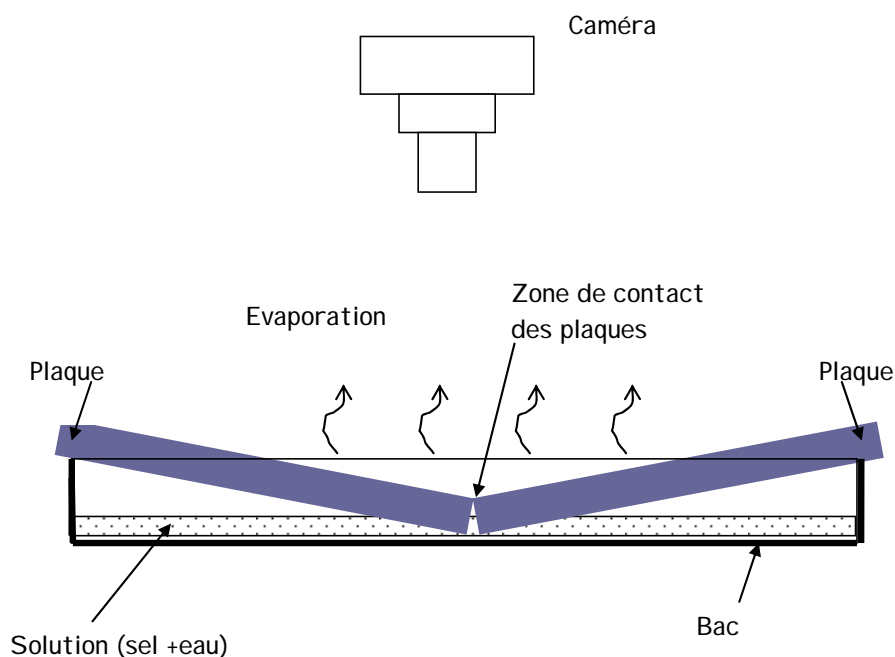


Figure IV.5. Schéma du montage expérimental (Vue de coté).

Ainsi, contrairement à ce que pourrait laisser penser la figure IV.5, les plaques se touchent tout le long de leurs arrêtes communes. Avec ces dimensions, l'angle formé par la plaque avec le fond du bac est d'environ  $7^\circ$ . Une couche d'eau distillée contenant du sel dissous à la concentration de 25% remplit le fond du bac. Notons que la concentration (fraction massique) à saturation à la température considérée est de 26.4%. L'épaisseur initiale de la couche d'eau est d'environ 3 mm. Ainsi la surface supérieure des deux plaques se situe partout au-dessus de la couche d'eau dans le bac.

La surface supérieure de la plaque est, cependant, alimentée en eau par capillarité dans la région de contact entre les deux plaques et occasionnellement à travers les rugosités ou rayures des surfaces latérales des plaques. Ce système est ouvert sur l'air ambiant dont la température est contrôlée à  $21^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$  et l'humidité relative est voisine de 50%. L'évaporation prend place par transfert de masse puisque l'humidité relative dans l'air ambiant est inférieure à l'humidité relative d'équilibre d'une solution aqueuse de NaCl qui est de 75% pour une solution saturée.

La formation des motifs de cristallisation est enregistrée à l'aide d'un appareil photo numérique 2000\*1312 pixels monté au-dessus du bac comme le montre la figure IV.5. Les images sont acquises toutes les 30min. Suivant la mise en route ou non d'un ventilateur placé sur le côté, les manipulations durent entre un jour (cas d'une plaque hydrophile et l'autre hydrophobe, avec ventilation) et plus de 5 jours (deux plaques hydrophobes sans ventilation) pour évaporer complètement la solution.

### **IV.3.2- TRAITEMENT DE SURFACE**

La majorité des expériences est réalisée avec des plaques de verres. Des résultats complémentaires avec des plaques de plexiglas sont aussi occasionnellement discutés. Les plaques de verre sont hydrophiles. Quand elles sont propres, l'angle de contact de l'eau distillée est d'environ 35°. Les plaques hydrophobes sont obtenues par silanisation des plaques de verre, cf. Van Der Voort et Vansant (1996) (voir aussi l'Annexe VI).

Nous avons aussi réalisé une expérience avec une plaque de verre enrobée avec du Rhodorsil® RTV-2 (un élastomère de silicone). Comme nous l'avons discuté dans le chapitre II de ce manuscrit, la couche de RTV rend la plaque plus hydrophobe que la silanisation, du moins tant que la couche de RTV n'a jamais été en contact préalable avec de l'eau, cf. Gubanski et Mbwana (1994).

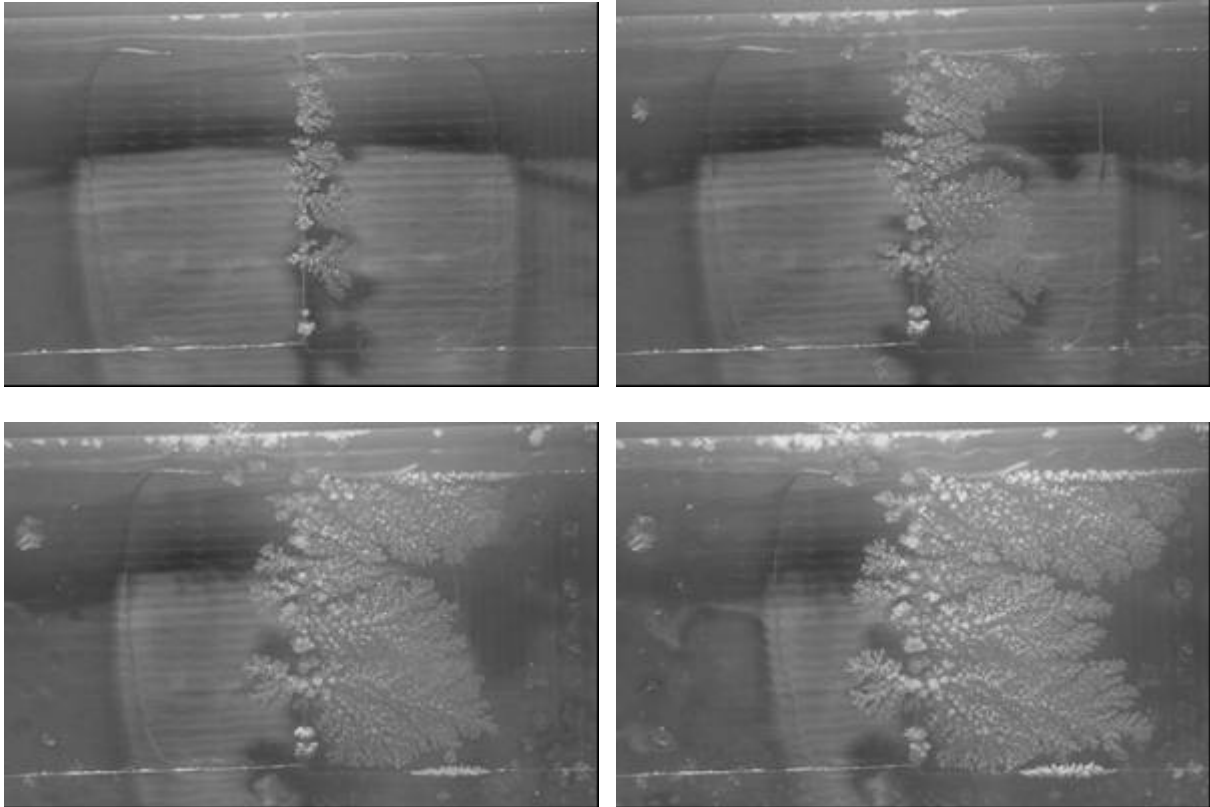
## **IV.4- LA CRISTALLISATION SUR LES PLAQUES**

### **IV.4.1- L'INFLUENCE DE LA SILANISATION**

Ici nous considérons le cas de deux plaques de verre : l'une hydrophile et l'autre hydrophobe (silanisée). Quatre photographies des formations de sel obtenues sont montrées sur la figure IV.6. Sur la figure IV.6, la plaque silanisée est celle de gauche. Comme on peut le voir, le processus d'évaporation-cristallisation aboutit ici à la formation de structures tridimensionnelles ramifiées, qui sont quasi-bidimensionnelles dans les premières étapes de croissance (voir ci-dessous) et tendent aussi à redevenir bidimensionnelles loin de l'arête de contact des deux plaques. La hauteur maximale de la structure ramifiée est de l'ordre de 1 cm. De façon intéressante, le développement des

efflorescences est très inhibé sur la plaque silanisée. Ceci est une indication claire que les propriétés de mouillabilité affectent la formation et l'extension des efflorescences.

Notons aussi au passage la formation des cristaux ordonnés pyramidaux/cubiques sous les plaques au sein du liquide dans le bac.



*Figure IV.6. Vues du haut du processus de cristallisation sur les plaques de verre prises toutes les 10h après le début de l'expérience. La plaque du côté gauche de la photo est hydrophobe et celle du côté droit est hydrophile.*

#### **IV.4.2- PLAQUES ENDUITES AVEC DU RTV2**

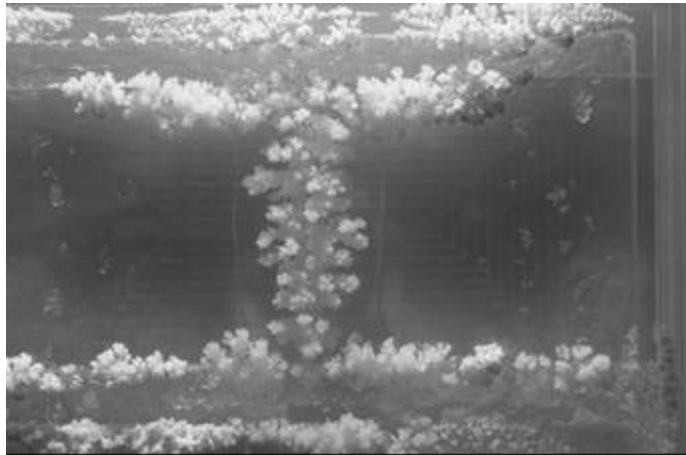
Dans ce cas, les surfaces supérieures des plaques sont enduites d'une couche mince de RTV -2. La face inférieure et les bords des plaques ne sont pas modifiés, c'est-à-dire ils sont hydrophiles. La figure IV.7 montre le motif obtenu à la fin de l'évaporation. Des cristaux pyramidaux sont visibles au fond du bac. Rien ne se passe à partir de la ligne de contact commune aux deux plaques. Ici la nature hydrophobe des surfaces a inhibé complètement la formation des efflorescences. L'efflorescence se développe uniquement à partir des bords latéraux qui ne sont pas recouverts de RTV, ce qui confirme que la mouillabilité affecte fortement la formation des efflorescences.



*Figure IV.7. Vue de haut du processus de cristallisation quand les plaques sont recouvertes d'une couche de RTV-2.*

#### **IV.4.3- PLAQUES DE PLEXIGLAS**

Les motifs d'efflorescence obtenus avec les plaques de plexiglas sont montrés sur la figure IV.8. La formation de la halite est confinée sur les bords des plaques (qui sont plus rugueux que la surface des plaques). Comparée au cas de la plaque hydrophile de la figure IV.6 (plaque du côté droit), la formation de l'efflorescence est inhibée mais significativement moins que pour les plaques hydrophobes (figure IV.6 (plaque du côté gauche) et figure IV.7). D'après les mesures des angles de contact reportées dans les tableaux IV.1, IV.3 et IV.4 du chapitre II, le plexiglas est légèrement hydrophile avec un angle de contact de l'ordre de  $80^\circ$  nettement plus important que l'angle de contact pour le verre hydrophile propre (voisin de  $35^\circ$ ) mais moins important que pour le verre hydrophobe. Ainsi, on constate une grande influence de l'angle de contact sur l'extension de la zone d'efflorescence. Il serait intéressant de refaire ces expériences pour une gamme d'angles de contact plus large pour pouvoir explorer davantage cette dépendance.



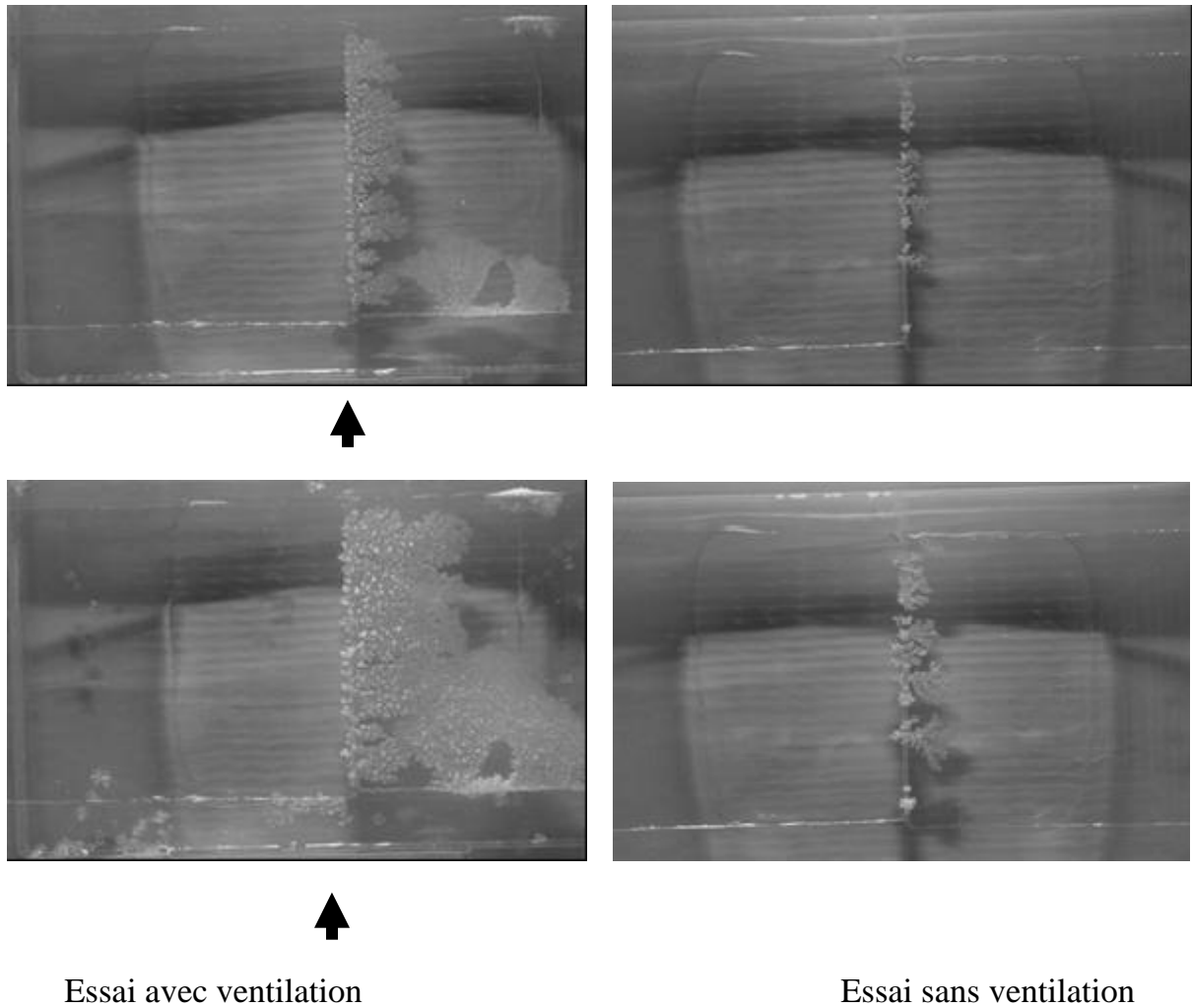
*Figure IV.8. Vue du haut des efflorescences formées sur les plaques du plexiglas (fin du séchage)*

#### **IV.4.4- INFLUENCE DU FLUX D'EVAPORATION**

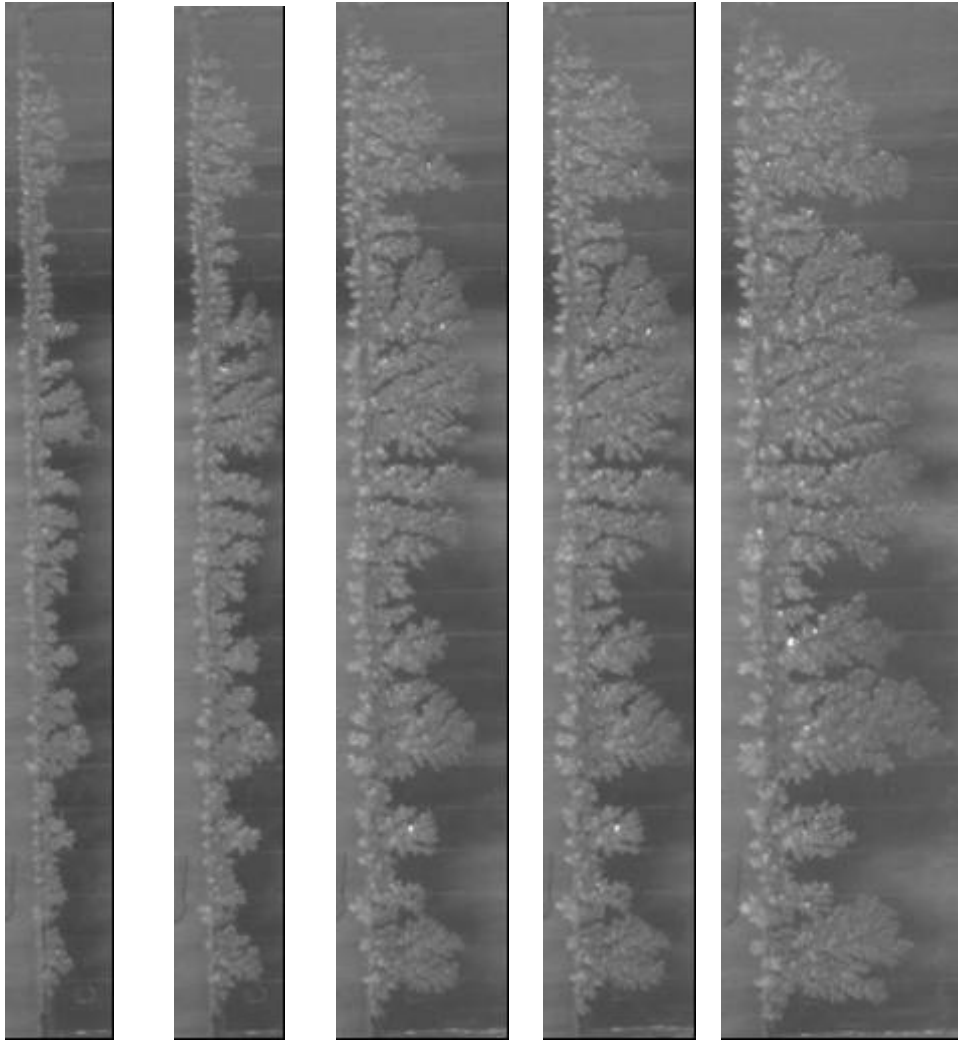
Les expériences ont été refaites en augmentant le flux d'évaporation à l'aide d'un ventilateur comme cela est schématisé sur la figure IV.9. Comme le montre la figure IV.9, l'extension de la zone d'efflorescence après un temps donné depuis le début de l'expérience est plus importante en présence du ventilateur. Notons aussi la dissymétrie induite par la présence du ventilateur avec un développement plus important de l'efflorescence du côté du ventilateur.

Comme prévu la formation de l'efflorescence est intimement liée au processus d'évaporation. Une caractéristique intéressante de la croissance avec un écoulement externe est que toute la ligne de contact entre les deux plaques est active en terme de croissance d'efflorescence, comme cela est illustré sur la figure IV.10 (à comparer avec l'image de la figure IV.6 qui montre que la croissance commence seulement à partir de quelques sites sur la ligne de contact des plaques en absence du ventilateur).





*Figure IV.9. L'influence de la ventilation sur le processus de cristallisation (plaques de verre). La flèche symbolise le flux convectif induit par un ventilateur placé du côté bas du système. Les images sont prises 4h et 9h après le début des expériences.*



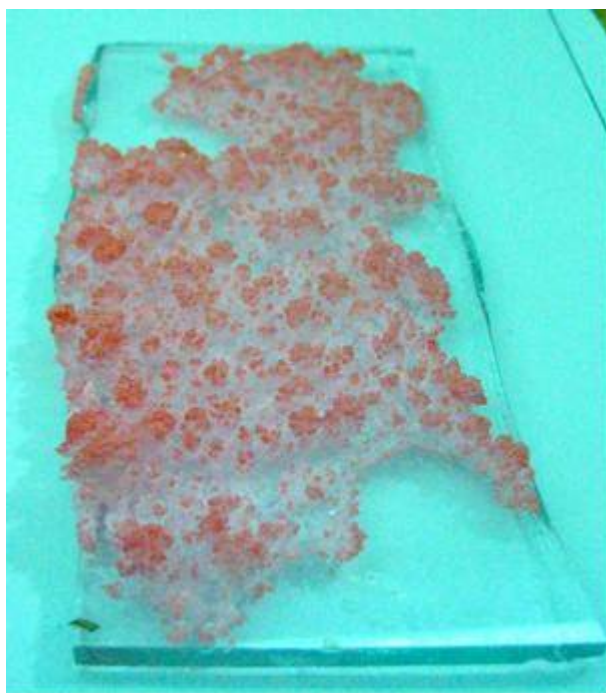
*Figure IV.10. Différents stades de cristallisation sur une plaque de verre hydrophile en présence d'un ventilateur.*

#### **IV.4.5- STRUCTURE FRACTALE DES EFFLORESCENCES**

Vu du haut, cf. figure IV.6, les motifs d'efflorescences ressemblent beaucoup à des motifs de DLA (agrégation limitée par la diffusion) en 2D, voir par exemple Meakin (1998), surtout au début de la croissance où la structure est approximativement 2D, comme le montre la figure IV.10. Puis, bien que son extension le long de la plaque soit plus importante que dans la direction verticale, la structure d'efflorescence devient progressivement 3D. Le lien avec les structures de type DLA est discuté davantage dans ce qui suit.

#### IV.4.6- LOCALISATION DES SITES DE CROISSANCE

Davantage d'informations sur la structure des efflorescences peuvent être déduites d'une simple expérience d'imbibition. Cette expérience est réalisée avec la structure d'efflorescence formée sur une plaque hydrophile après un séchage complet du système. La structure d'efflorescence est mise en contact avec une solution saturée contenant une petite quantité d'un colorant rouge. Comme mentionné dans la section IV.2, la structure d'efflorescence est rapidement envahie (en moins d'une minute) et apparaît complètement rouge à la fin du processus d'invasion. Puis l'efflorescence imbibée est placée sur une table dans la salle jusqu'à un séchage total. Le résultat final est illustré sur la figure IV.11. Comme on peut l'observer, le colorant se localise aux sommets des choux-fleurs, ce qui est une indication que l'évaporation prend place préférentiellement aux sommets des choux –fleurs.



*Figure IV.11. Les extrémités rouges des “choux-fleurs” de la halite indiquent une évaporation préférentielle à partir de ces extrémités*

#### IV.5- DISCUSSION

Certaines caractéristiques de nos expériences sont similaires à celles reportées dans Du et stone (1996) portant sur une étude d'évaporation du chlorure d'ammonium à partir d'un

disque de Pétri. Comme dans nos expériences, des structures hautement ramifiées sont observées. La hauteur des structures de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  est un peu plus grande que la hauteur de nos structures (quelques centimètres de hauteur pour  $\text{NH}_4\text{Cl}$  et un peu moins d'un centimètre avec  $\text{NaCl}$ ). Ces structures se sont trouvées poreuses avec des pores de l'ordre de 30-300  $\mu\text{m}$ , donc plus large que ceux observés dans les micrographes, du microscope à balayage électronique, de nos structures de  $\text{NaCl}$ .

Il y a une autre différence entre les deux expériences. L'évaporation d'une solution de  $\text{NaCl}$  dans un disque de Pétri sous les conditions normales du laboratoire conduit à des formations ordonnées cubiques/pyramidales (à l'exception éventuelle des efflorescences se formant le long des parois du disque de Pétri) plutôt qu'à des structures ramifiées (les cristaux pyramidaux sont visibles dans la solution en dessous des plaques dans nos expériences, voir figure IV.6). Ainsi le fait que les cristaux de  $\text{NaCl}$  commencent à se former dans la zone d'évaporation semble être un facteur important dans la formation des arborescences de  $\text{NaCl}$ .

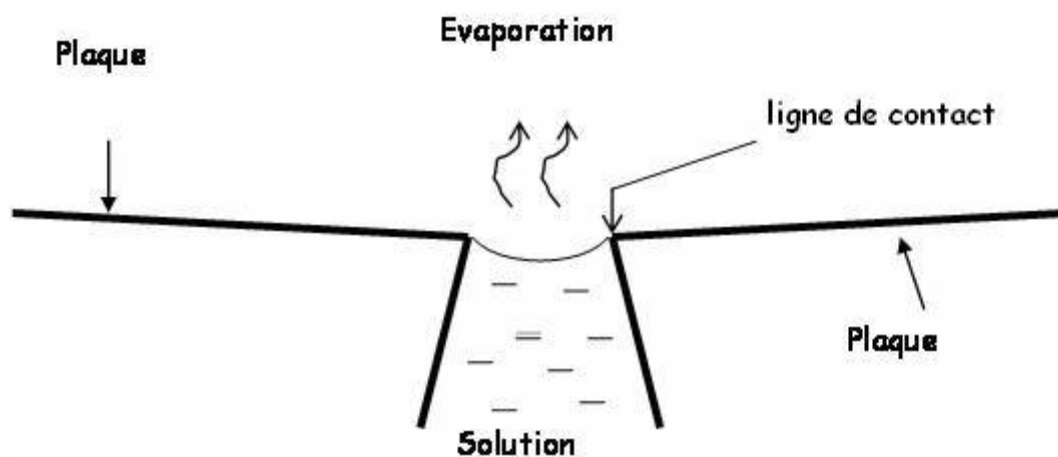


Figure IV.12. Croquis de la distribution du liquide à la jonction entre les deux plaques avant la première cristallisation.

Une vue de la distribution du liquide dans une section transversale de la région de la ligne de contact des deux plaques est montrée sur la figure IV.12. Comme le schématise la figure IV.12, le contact entre les deux plaques n'est pas parfait. Un petit interstice d'une ouverture variable existe entre les deux plaques. La solution atteint le haut de la zone de

contact des deux plaques grâce à la capillarité. Par contre, aucun liquide n'est détecté quand les deux plaques sont hydrophobes. Il s'en suit, dans ce dernier cas qu'aucun cristal ne se forme à la jonction comme le montre sur la figure IV.7. Nous avons essayé de détecter la présence d'un film liquide sur les bords de la ligne de contact des plaques en utilisant un papier buvard. Aucun film n'est détecté, ce qui n'est évidemment pas surprenant pour des plaques hydrophobes.

Comme il a été discuté dans Camassel et al. (2005) (cf. aussi le chapitre III de ce mémoire) et Benavente et al. (2004), la cristallisation du NaCl dans un capillaire circulaire durant l'évaporation se produit au niveau du ménisque, c'est-à-dire juste en dessous de l'interface liquide-gaz. Dans un capillaire carré ou les films liquides sont présents tout le long des coins du capillaire, cf. Chap. III, on s'attend à ce que la cristallisation se produise à l'extrémité du film (entrée du tube). Comme nous l'avons discuté dans le chapitre III, le transport de NaCl dans le liquide est, dans ce cas, généralement associé à de grandes valeurs du nombre de Peclet caractérisant le transport du sel dissous dans les coins liquides. Un nombre de Peclet élevé induit une concentration en sel importante à l'extrémité du film (capillaires carrées) ou sous le ménisque (dans les capillaires circulaires) et par conséquent à une cristallisation dans la région de l'extrémité du film (ou sous le ménisque). Par analogie, nous nous attendons à ce que la cristallisation commence préférentiellement là où le flux d'évaporation est le plus grand, c'est-à-dire dans le cadre de nos expériences à la jonction des deux plaques ou indépendamment tout le long des bords des plaques, ce qui est cohérent avec nos observations.

Une caractéristique commune à nos expériences avec NaCl et à celles de Du et Stone (1996) est que la croissance prend place dans la direction opposée à la source de matière (la couche de solution aqueuse de NaCl dans notre cas). Il est suggéré dans Du et Stone (1996) que ceci représente une différence majeure comparée à beaucoup d'autres situations menant à des structures ramifiées, tels que les dépôts électrochimiques, Brady et Ball (1984), les structures d'agrégats limités par la diffusion, voir par exemple Meakin (1998), les dendrites générés pendant le processus de solidification Langer (1980) et les

motifs générés par dissolution d'un milieu poreux Daccord et Lenormand (1987). Dans tous ces cas, la diffusion est le phénomène gouvernant le transport des espèces et la croissance se produit vers la source de matière. Au contraire, dans notre cas, les ions de sels seraient transportés à l'intérieur du réseau de pores de la structure de sel cristallisé depuis la source de matière vers la surface de la structure en cours de croissance, où par suite de l'évaporation de l'eau, le dépôt de sel se produit. Le point de vue de Du et Stone (1996) concernant la direction singulière de la croissance dans notre cas ne nous semble cependant pas correct comme cela est discuté dans ce qui suit.

Avec un coefficient de diffusion de sel dans le liquide  $D_s = 1.3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  et une vitesse caractéristique du liquide dans la structure de l'ordre de  $10^{-8} \text{ m/s}$ , nous pouvons estimer que l'effet convectif devient a priori significatif dans le transport des ions pour une longueur de l'ordre de 0.1m (ce qui correspond à un nombre de Peclet  $Pe = UL/D_s \approx 1$ ). Par conséquent, on pourrait conclure que les effets convectifs ne sont pas dominants dans le transport des ions au sein des efflorescences. En fait, on peut supposer que la concentration en sel dans l'eau circulant dans la structure de sel est très proche de la concentration de saturation, en d'autres termes la solution serait pratiquement en équilibre avec les parois des pores de la matrice de la halite. Dans ces conditions, le gradient de concentration en sel doit être très petit, à supposer qu'il en existe un. Nous concluons qu'à cause de l'homogénéité de la concentration du sel dans les pores, le transport des ions est en fait purement convectif dans la structure de sel. Ainsi le flux massique du sel transporté à la surface de la structure de la halite en cours de formation doit être proportionnel à la densité du flux d'évaporation puisque la vitesse  $U$  dans un pore connecté à la surface de la structure varie comme  $U \propto e/\rho$ , où  $e$  est la densité du flux d'évaporation et  $\rho$  la densité du liquide. Le flux d'évaporation dépend, quant à lui, du gradient de la concentration en vapeur d'eau dans l'air entourant la structure de sel. Supposons que la variation de la température est négligeable, ce qui est raisonnable pour une situation d'évaporation à la température ambiante, alors la concentration en vapeur d'eau à la surface de la structure de sel doit être uniforme et égale à la concentration de vapeur à l'équilibre pour une solution saturée de NaCl (c'est-à-dire une concentration

correspondant à une humidité relative de 75%). Selon cette analyse, la source de « matière » contrôlant la croissance n'est pas le sel dissous mais c'est le champ de concentration de vapeur dans l'air entourant la structure cristalline. Finalement, nous concluons donc que, dans notre cas, comme dans les autres processus mentionnés plus haut, la croissance de la structure est aussi vers la source « matérielle » (l'air externe plus sec ici). Comme les flux d'évaporation sont plus importants aux extrémités de la structure de la halite (il y a un effet d'écrantage des gradients de concentration en vapeur d'eau dans les « fjords » de l'efflorescence). La croissance de cette dernière s'effectue à partir de ses sommets, ce qui mène à la formation des structures ramifiées. Le fait que la structure de la halite croît à partir de ses extrémités est cohérent avec la figure IV.11.

#### IV.6- CONCLUSION

Les expériences présentées dans ce chapitre montrent que la cristallisation du chlorure de sodium engendrée par l'évaporation d'une solution pratiquement saturée peut aboutir à la formation d'une efflorescence de structure dendritique très désordonnée qui a l'air fractal (on pourrait tenter de le montrer en appliquant par exemple la méthode utilisée dans Du et Stone (1996) pour déterminer une dimension fractale).

La structure ramifiée est une conséquence du couplage entre l'évaporation et le transport du liquide à travers la structure en cours de croissance. Les flux d'évaporation localement plus élevés aux sommets de cette structure induisent une croissance préférentielle aux extrémités.

Enfin, le développement des efflorescences est très dépendant de la mouillabilité de la surface sur laquelle la croissance de l'efflorescence prend place. La croissance est fortement inhibée sur une plaque hydrophobe.

Si ces résultats peuvent contribuer sans doute à une meilleure compréhension de la formation des l'efflorescences, ils soulèvent surtout beaucoup de questions. Par exemple, il serait intéressant de développer des modèles de croissance des structures de la halite. Pour cela, étudier leurs propriétés (distribution des tailles de pores, dimension fractale), dont notamment celles de transport (perméabilité, coefficient de diffusion apparent) serait

souhaitable (en tenant compte de la possible structure fractale des efflorescences, c'est-à-dire des possibles dépendances d'échelle des propriétés). Il semble clair qu'il existe une interaction forte entre flux d'évaporation et caractéristiques géométriques des efflorescences (dans le cas de la croissance au sein d'une solution, il est connu que les faciès changent avec le flux d'évaporation, voir par exemple Kern (1953)), ce qui complique évidemment un tel projet. En fait, les lois macroscopiques de croissance des efflorescences restent pour l'essentiel à établir et donc *a fortiori* à prédire.



## IV.7- REFERENCES DU CHAPITRE IV

- Benavente, D., Garcia del Cura, M.A., Garcia-Guinea, J., Sanchez-Moral, S. and Ordenez, S., Role of pore structure in salt crystallisation in insaturated porous stone, *Journal of Crystal Growth*, 260 (3-4), (2004), p. 532-544.
- Berest, P., Brouard, B. and Durup, J.G., Tightness tests in salt cavern-wells, *Oil & Gas Science and Technology*, 56, (2001), p. 451-469.
- Brady, R.M., Ball, R.C., *Fractals: Aggregationism*, *Nature*, 309, (1984), p. 225-229.
- Camassel, B., Sghaier, N., Prat, M. and Ben Nasrallah, S., Evaporation in a capillary tube of square cross section: application to ion transport, *Chem. Eng. Sci.*, 60, (2005), p. 815-826.
- Cooling, L.F., Contribution to the study of florescence, *Trans. of the ceramic society*, 29, (1930), p. 39-54.
- Daccord, G. and Lenormand, R., Fractal patterns from chemical dissolution, *Nature*, 325, (1987), p. 41-43.
- Du, R. and Stone, H.A., Evaporatively controlled growth of salt trees, *Phys.Rev.E.*, 53(2), (1996), p.1994-1997.
- Dullien, F.A.L., (1991), *Porous Media, Fluid Transport and Pore Structure*, Academic Press.
- Gubanski, S.M., M.A. Mbwana, Recovery of hydrophobicity on RTV coatings in vacuum, *Proceeding of the 4th Internationnal conference on properties and applications of dielectric Materials*, July 3-8, Brisbane Australia, 1994.
- Kern, R., Etude du faciès de quelques cristaux ioniques à structure simple, *Bull. Soc. Française de Minéralogie et Cristallographie*, 76, (1953), p. 325-364.
- Langer, J.S., Eutectic solidifacation and Marginal stability, *Rev. Mod. Phys.*, 52, (1980), p. 1-28.
- Meakin, P., (1988), *Fractals: scaling and growth far from equilibrium*, Cambridge University Press.
- Rodriguez-Navarro, C., Linares-Fernandez, L., Doehne, E. and Sebastian, E., Effects of ferrocyanide ions on NaCl crystallisation in porous stone, *Journal of Crystal Growth*, 243 (3-4), (2002), p. 503-516.

Rodriguez-Navarro, C. and Doehne, E., Salt weathering: influence of evaporation rate, supersaturation and crystallisation pattern, *Earth Surf. Process. Landforms*, 24, (1999), p. 191-209.

Van Der Voort, P. and Vansant, E.F., Silylation of the silica surface: A review, *J.Liq.Chromatogr. Rel. Technol.*, 19, (1996), p. 2723-1752.

*CHAPITRE V. EXPERIENCES DE SECHAGE AVEC DES  
MILIEUX POREUX MODELES : EFFET DE LA  
MOUILLABILITE & ACCELERATION DU SECHAGE  
INDUITE PAR LES EFFLORESCENCES*



# *Chapitre V : Expériences de séchage avec des milieux poreux modèles : effet de la mouillabilité & accélération du séchage induite par les efflorescences*

## **V.1- INTRODUCTION**

Comprendre l'influence sur les transferts et donc le séchage de la formation de la halite à la surface du milieu poreux (efflorescences) ou en son sein (subflorescence) est un problème encore largement ouvert. Par exemple, nous pouvons noter l'absence de référence intéressante dans la littérature du côté des modèles prédictifs. Toutefois il existe de nombreux travaux s'appuyant sur des modèles de transport phénoménologiques basés sur une représentation du milieu poreux par un milieu continu fictif équivalent (cf. Chap. I). Aucun de ces travaux n'a tenté de prendre en compte la formation de la halite. A l'instar de ce que nous avons présenté dans le Chapitre I, ces travaux ont essayé essentiellement de prédire l'évolution de la concentration en sel avant la cristallisation ou pour des conditions telles que l'on n'atteint pas la concentration de saturation. Dans les très rares cas où ils se sont intéressés à la cristallisation, c'est de façon trop simplifiée pour que cela présente un réel intérêt, cf. par exemple Ben Nasrallah et al. (1991).

Comme indiqué dans le chapitre précédent, les travaux les plus intéressants ont été réalisés selon des approches essentiellement descriptives et naturalistes, à l'exception cependant de Shahidzadeh-Bonn (2006) où on trouve un modèle extrêmement simple de prise en compte de l'impact de la formation des efflorescences sur le séchage dont les hypothèses ne sont toutefois pas en accord avec les résultats présentés dans ce chapitre. Compte tenu de cette situation, il nous a paru que ce problème de couplage entre un processus de transport complexe encore partiellement incompris (on veut parler ici du

séchage) et un phénomène de croissance de zones poreuses (les zones de la halite) aux propriétés différentes de celles du milieu poreux initial devait d'abord être étudié expérimentalement avant toute tentative de modélisation. Pour cela, nous avons choisi de développer des expériences avec des milieux poreux modèles transparents bidimensionnels afin de maximiser les possibilités de visualisation, que ce soit en ce qui concerne la distribution des phases gaz et liquide au sein du milieu en cours de séchage qu'en ce qui concerne les formations de la halite en cours de croissance. Le dispositif expérimental retenu est décrit plus bas. Auparavant, nous passons brièvement en revue un travail de nature descriptive qui apporte quelques éléments intéressants en notant d'entrée que ce travail met en jeu des échantillons de milieux poreux réels pour lesquels l'interprétation des phénomènes observés est difficile puisque les détails des phénomènes de transport ne peuvent pas être observés directement.

A partir d'expériences avec des échantillons de pierres calcaires poreuses, Rodriguez - Navarro et al. (2002) trouvent que favoriser le développement des efflorescences peut augmenter très considérablement le taux d'évaporation. Ils pensent que l'efflorescence se comporte comme un réseau poreux saturé qui pompe le liquide du milieu poreux. Une grande surface d'efflorescence contribue à l'augmentation du taux d'évaporation. Dans leurs expériences, ils comparent les taux de l'évaporation pour un échantillon en contact respectivement, avec une solution aqueuse saturée en NaCl et avec une solution aqueuse saturée en NaCl qui contient une petite quantité d'ions du ferrocyanide. L'ajout d'ions du ferrocyanide conduit à une augmentation considérable du développement de l'efflorescence et du taux d'évaporation comparée au cas de la solution aqueuse de NaCl pur. Comme on le verra, nos expériences mettent en évidence, elles aussi, un effet d'accélération du séchage par les efflorescences, mais entre le cas de l'eau pure et le cas d'une solution saturée en NaCl (sans ajout d'impuretés susceptibles d'augmenter le développement des efflorescences). Au passage, on peut regretter que des comparaisons avec des expériences pour de l'eau pure n'aient pas été effectuées par Rodriguez-Navarro et al. (2002). A première vue, le fait que le séchage d'un échantillon poreux soit plus rapide en présence de sel dissous est surprenant puisque la pression partielle de la vapeur à l'équilibre est réduite en présence d'ions. Par exemple, l'humidité relative au-dessus

d'une solution aqueuse saturée en NaCl est de 75%, soit 25% plus faible que pour de l'eau pure. Comme dans Rodriguez-Navarro et al. (2002), nous attribuons l'effet d'accélération du séchage au fait que les efflorescences peuvent pomper le liquide contenu dans le milieu poreux sous-jacent.

Ce chapitre est finalement organisé comme suit. Tout d'abord, nous présentons le dispositif expérimental ainsi que les micromodèles utilisés pour nos expériences. Ensuite nous rappelons quelques éléments utiles sur le séchage lent en absence de sel dissous. Nous passons ensuite à la présentation de nos résultats, puis à une discussion.

## V.2- LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET LES MICROMODELES

### V.2.1- LES MICROMODELES

Les micromodèles que nous avons réalisés sont des milieux poreux modèles bidimensionnels formés par une mono-couche de billes monodisperses disposées aléatoirement et prises en sandwich entre deux plaques. Ils sont transparents afin que l'on puisse visualiser la distribution des phases au cours du séchage et la formation éventuelle de cristaux de NaCl à l'intérieur ou à la surface du micromodèle. Ils sont de mouillabilité contrôlée, soit hydrophobe, soit hydrophile. Pour cela, nous avons utilisé des plaques et des billes de verre hydrophiles et des plaques et des billes de verre rendues hydrophobe par un procédé de silanisation (cf. Annexe VI). .

La taille des billes a été choisie de façon à ce que les effets de la gravité soient négligeables devant les effets capillaires (en supposant le micromodèle disposé horizontalement). Nous avons donc choisi des billes de diamètre 1mm (inférieur à la longueur capillaire qui est de l'ordre de 2 mm pour l'eau). Il fallait également pour des raisons pratiques que les billes ne soient pas trop petites afin d'éviter que les billes ne se superposent lors du collage (voir ci-dessous).

Un des problèmes majeurs de la fabrication des micromodèles concerne le choix de la substance adhésive permettant de fixer les billes. En effet, il faut premièrement que la substance ait les bonnes propriétés en termes d'angles de contact et que la disposition aléatoire des billes soit réalisable, c'est-à-dire un collage des billes correct. Dans ce but,

nous avons procédé à des mesures d'angles de contact de l'eau sur plusieurs substances adhésives : Araldite, Synolite, RTV, ruban adhésif double face.

Il faut également que les propriétés adhésives ne soient pas altérées par la solution saline. C'est par exemple le cas du ruban adhésif double-face. Nous avons donc finalement choisi de l'Araldite pour le micromodèle hydrophile et du RTV pour l'hydrophobe (tableau V.1).

<b>Support</b>	<b>Liquide</b>	<b>Angle moyen (en °)</b>
Synolite brut	Eau pure	80,32
Résine Epoxine	Eau pure	40,3
Araldite	Eau pure	50.5
RTV	Eau pure	115,76
Téflon	Eau pure	108,76
Scotch double-face sur verre	Eau pure	111,48

*Tableau V.1. Angles de contact de l'eau pure sur différents supports*

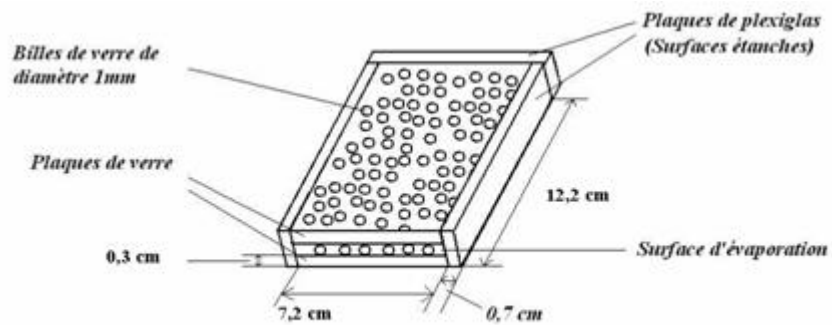
Il est à noter cependant que le RTV tend à perdre son hydrophobicité une fois qu'il a été en contact avec de l'eau, Gubanski et Mbwana (1994). Il serait donc souhaitable de tester d'autres possibilités pour fabriquer les réseaux hydrophobes.

Les différentes étapes de la fabrication du micromodèle (figure V.1) sont les suivantes:

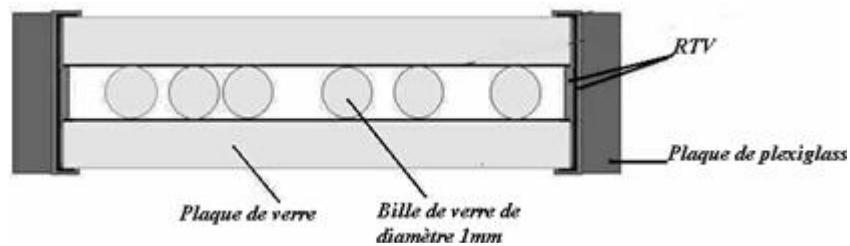
- 1- nettoyage des plaques et des billes de verre (silanisées ou non) avec de l'éthanol et de l'acétone
- 2- dépôt d'une couche mince de substance adhésive (RTV ou araldite) sur une des plaques.
- 3- dépôt aléatoire des billes (silanisées ou non) sur la plaque recouverte de substance adhésive, de telle manière qu'il n'y ait ni zone vide, ni zone trop dense en billes sur la plaque
- 4- élimination du surplus de billes pour éviter les superpositions de billes par retournement rapide de la plaque.



5- colmatage éventuel de trois surfaces latérales par du RTV (micromodèle hydrophobe) avec fixation additionnelle de plaques latérales de plexiglas (micromodèle hydrophile). Le micromodèle réalisé est ainsi transparent et étanche dans ce cas sur trois côtés (figure V.1).



(a)

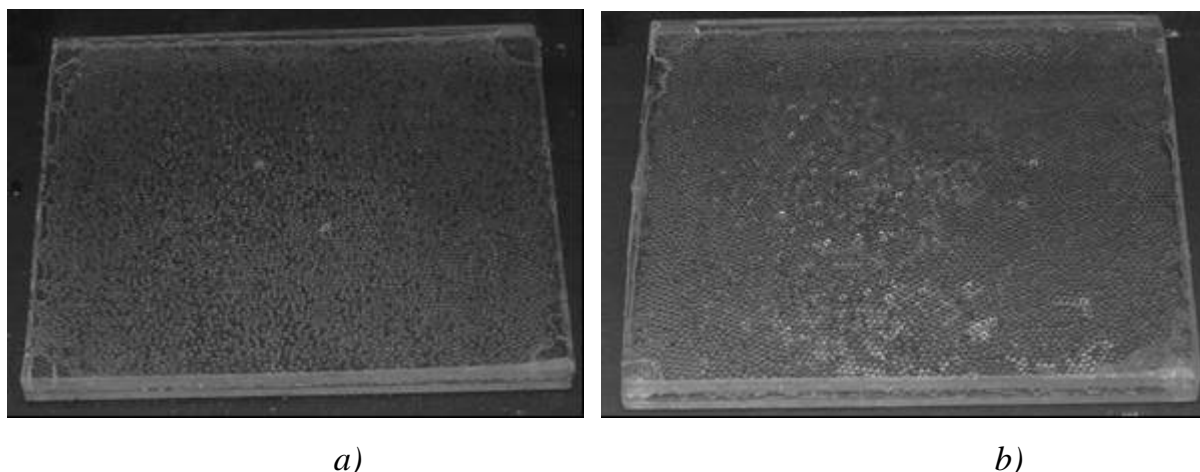


(b)

Figure V.1. (a)- Schéma du micromodèle hydrophile (b)-Coupe transversale d'un micromodèle hydrophile

Le micromodèle montré schématisé sur la figure V.1 est fermé sur trois cotés. Pour les expériences présentées dans ce mémoire, seuls des micromodèles ouverts sur les quatre cotés ont été utilisés.

La figure V.2 montre une vue de dessus de nos micromodèles qui sont de largeur 9,5cm et de longueur 7cm. Un tel micromodèle contient approximativement  $95 \times 70$  billes. Les plaques de verre supérieures et inférieures sont attachées entre elles par quatre points d'araldite positionnées aux quatre coins des plaques.



*Figure V.2 Vue de dessus des micromodèle hydrophile (a) et hydrophobe (b)*

Dans ce chapitre, nous présentons et comparons les résultats obtenus dans le cas hydrophobe et dans le cas hydrophile pour l'eau pure et dans le cas d'une solution saturée. Entre chaque expérimentation, le micromodèle est nettoyé selon la procédure suivante :

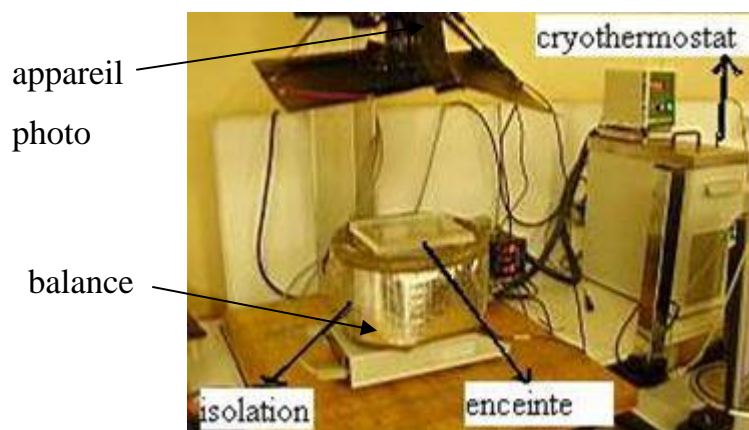
- le micromodèle est saturé en eau ou éthanol en le plongeant dans un cristalliseur rempli d'eau distillée ou d'éthanol placé pendant quelques minutes dans une enceinte permettant de tirer au vide.

- le micromodèle saturé est retiré du cristalliseur et de nouveau remplacé dans l'enceinte au dessus d'un papier absorbant dans une position verticale permettant sa vidange.

Cette procédure est répétée en alternant remplissage à l'eau et à l'éthanol jusqu'à ce que l'échantillon soit propre. Le micromodèle nettoyé est saturé par la solution saline en le plaçant dans l'enceinte à vide dans un cristalliseur rempli de la solution saline (pendant quelques secondes). Une fois saturé, on le retire du cristalliseur en le maintenant en position horizontale et on nettoie ses faces externes avec de l'éthanol.

### **V.2.2- LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL**

Le micromodèle dont on veut étudier le séchage est placé dans une enceinte à humidité et température contrôlée. Une vue d'ensemble de l'enceinte avec son dispositif de contrôle de température et de prise de vue est montrée sur la Figure V.3.



*Figure V.3. Banc expérimental conditionné en température et humidité relative*

L'enceinte est constituée d'une boîte parallélépipédique en plexiglas dont les dimensions sont spécifiées sur la Figure V.4. L'enceinte est maintenue à la pression atmosphérique (pression de la salle de manip) via un petit trou d'environ 0.5mm percé sur une des faces verticale de l'enceinte. Une sonde Kimo de mesure de température et d'humidité relative interfacée avec un PC est placée dans l'enceinte de façon à s'assurer que le séchage s'effectue pour des conditions constantes d'humidité relative et de température à l'intérieur de l'enceinte. Le couvercle transparent de l'enceinte permet les prises d'images (des vues de dessus) du micromodèle en cours de séchage. Les prises d'images (de 3008\*2000 pixels) sont faites toutes les 300 secondes à l'aide d'un appareil photo numérique Nikon D100 disposée au-dessus du couvercle de l'enceinte, comme cela est montré sur la figure V.3. La qualité des images est améliorée à l'aide d'un flash Elinchrom 300s placé sur le côté dont le déclenchement est synchronisé avec la prise de vue. L'évolution de la masse d'eau évaporée est déterminée à l'aide d'une balance Mettler-Toledo de précision  $\pm 10^{-3}$ g, comme cela est schématisé sur la Figure V.4. La balance est interfacée avec un PC de façon à enregistrer en continu l'évolution du poids du micromodèle. De même, l'appareil photo est interfacé avec un PC où sont enregistrées les images. Ce PC gère également le déclenchement du flash et permet de spécifier la fréquence d'acquisition des images. Il permet enfin de vérifier la qualité des images obtenues en cours de manipulation.

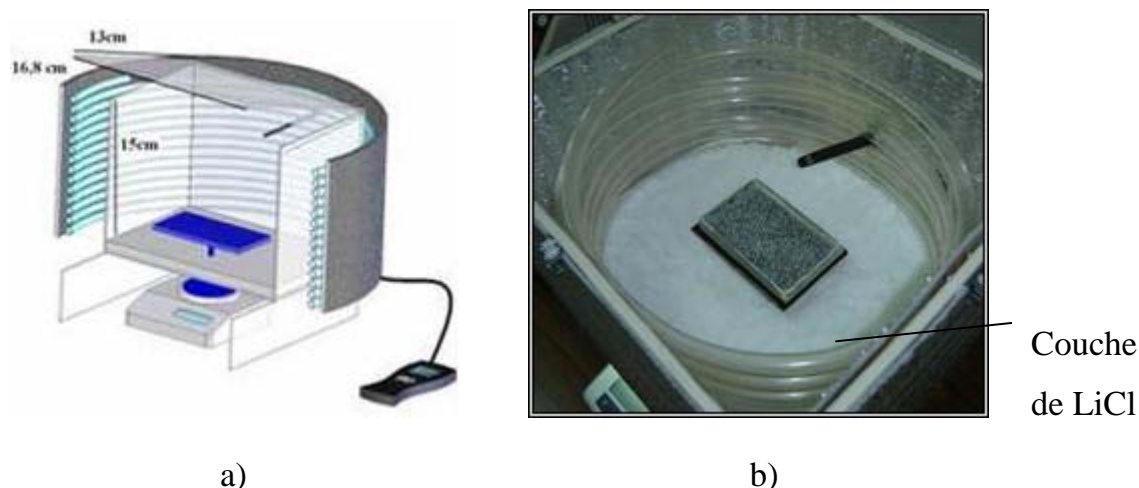
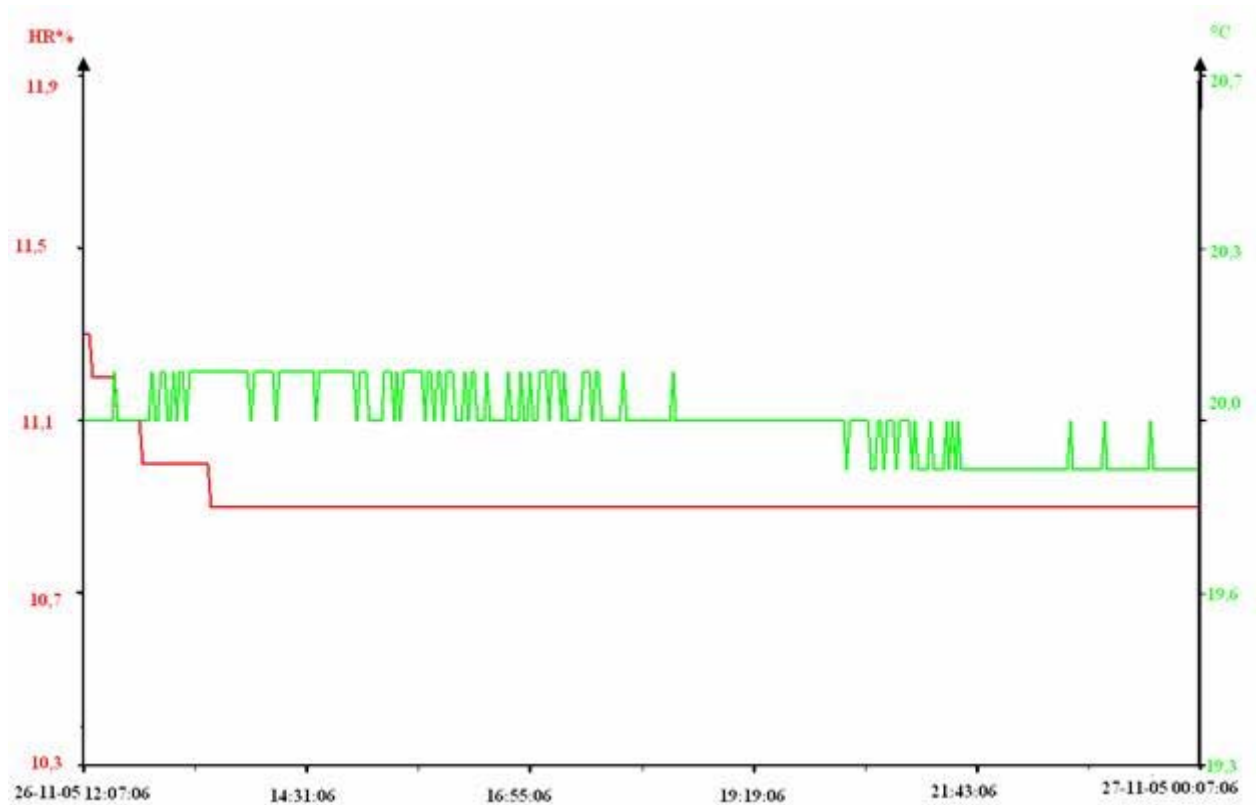


Figure V.4. Schéma de l'enceinte : a) dimensions b) schéma du micromodèle installé dans l'enceinte avec le système de pesée et la couche de LiCl permettant de contrôler l'humidité relative dans l'enceinte.

La température et l'humidité étant des paramètres influençant le séchage aussi bien que la cristallisation Rodriguez-Navarro et Doehne (1999), il est nécessaire de les contrôler de façon précise lors des expériences. Pour réguler, la température un cryothermostat est utilisé (figure V.3). Un serpentín isolé, pour éviter les déperditions, est enroulé autour des parois latérales de l'enceinte et impose une température sur les parois de l'enceinte et par voie de conséquence dans l'enceinte, quelques tests nous ont permis de trouver la température d'entrée qu'il faut imposer au cryothermostat pour pouvoir obtenir une température de 20°C dans l'enceinte. Pour imposer une humidité constante dans l'enceinte, une couche de LiCl (du chlorure de Lithium) est disposée en son fond comme cela est schématisé sur la figure V.4b. Des informations complémentaires sur l'utilisation des solutions salines pour contrôler l'humidité relative sont présentées dans l'Annexe VIII.



*Figure V.5 Contrôle de l'humidité relative et de température pendant 12h dans l'enceinte en utilisant LiCL.*

La Figure V.5 montre un exemple d'enregistrement de l'humidité relative et de la température dans l'enceinte. Ce dispositif a permis d'imposer dans toutes nos manipulations une humidité relative et une température voisine respectivement de 11% et 20°C.

Enfin, il est à noter que le micromodèle est soigneusement aligné dans l'enceinte par rapport à un plan horizontal de façon à éviter tout effet de gravité sur l'évolution de la distribution des phases.

### **V.3- RAPPELS SUR LE SECHAGE LENT**

Le séchage des milieux poreux est un sujet d'étude ayant suscité de très nombreuses recherches, cf. par exemple les éléments bibliographiques présentés dans Plumb (2000) ou Whitaker (1977). Ces études sont toutefois majoritairement conduites à l'échelle de l'échantillon de milieu poreux (notamment s'il s'agit d'études expérimentales) ou selon des approches phénoménologiques dans le cadre de l'approche continue des milieux

poreux (s'il s'agit de modèles). Ceci explique qu'en dépit d'un très grand nombre de travaux, le séchage reste encore un sujet de recherche très actif, que ce soit en termes de compréhension fine des mécanismes et *a fortiori* en termes de modélisation si l'on considère qu'une compréhension fine ne peut guère être espérée sans tenter d'étudier ce qui se passe à l'échelle des pores. Comme dans d'autres situations faisant intervenir des écoulements diphasiques en milieu poreux, cf. par exemple Blunt et al. (2002), une alternative aux approches phénoménologiques est représentée par les approches s'effectuant directement à l'échelle du réseau de pores. Ce type d'approches, combinées par exemple à des expériences de visualisation sur réseau gravé a permis d'étudier beaucoup plus finement l'impact de la microstructure sur le séchage et a conduit à de nombreux résultats nouveaux, cf. l'article de revue Prat (2002) et le chapitre d'ouvrage Metzger et al. ainsi que, pour les développements les plus récents en ce qui concerne l'effet des films liquides ou de la mouillabilité du réseau, les articles Prat (In press) et Chapuis et Prat (soumis 2006).

Ici, nous nous contentons de rappeler quelques résultats utiles pour notre étude. Commençons par préciser ce qu'on entend par séchage lent. Le séchage lent désigne les situations de séchage où le flux d'évaporation induit par le transfert de masse entre le poreux et son environnement est suffisamment faible pour que l'on puisse considérer les variations de température associées au changement de phase comme négligeables. Ceci est typiquement le cas pour l'évaporation de l'eau à la température ambiante. On supposera donc que notre étude s'effectue à une température uniforme et constante du micromodèle égale à la température mesurée dans l'enceinte.

Dans le cas d'une température uniforme, d'un liquide pur (par opposition à un mélange de liquides volatils), d'un milieu macroscopiquement homogène (cas de nos micromodèles) et en l'absence d'effets de gravité (cas de nos expériences), on distingue deux régimes principaux de séchage : régime capillaire et régime capillaro-visqueux suivant l'importance relative des forces qui contrôlent l'évolution de la distribution des phases. Dans le régime capillaro-visqueux, les variations de pression induites au sein du liquide par l'évaporation ne sont pas négligeables devant les pressions capillaires seuils

d'invasion locale des pores ou des constriction entre pores. Ceci a pour conséquence de stabiliser le front d'invasion, cf par exemple Shaw (1987). Dans le régime capillaire, ces effets visqueux sont négligeables et la figure d'invasion est alors contrôlée par les effets capillaires. Il est à préciser cependant que bien que les effets visqueux puissent être négligés dans ce cas dans les zones liquides complètement saturées, il n'en va pas forcément de même dans les films liquides, cf. les Chapitres II et III et la référence Prat (In Press) pour plus détails sur les films. Dans le cas de nos expériences, compte tenu des dimensions de nos micromodèles, de la taille des billes utilisées et pour de l'eau s'évaporant à la température ambiante, on s'attend à un séchage dans le régime capillaire (cf. pour plus de détails, la discussion sur les différents régimes du chapitre I).

Passons maintenant à l'impact de la mouillabilité, point qui n'a été étudié que récemment dans le cadre des approches sur réseau de pores, voir Chapuis et Prat (soumis 2006). Compte tenu de ce qui précède, on se limite au régime capillaire. Dans un réseau hydrophile, pourvu que l'on ne soit pas trop proche d'un angle de contact de  $90^\circ$ , la figure d'invasion est de type fractale et caractéristique de la percolation d'invasion (IP), Prat (1995). Ceci est illustré dans le cas de nos expériences par la distribution obtenue avec le micromodèle hydrophile pour de l'eau pure qui est montré sur la figure V.6a. On peut noter sur cette figure les digitations capillaires typiques de l'IP ainsi que les nombreux amas piégés. Dans le cas d'un milieu hydrophobe et pour un angle de contact de l'ordre de celui caractérisant nos micromodèles hydrophobes ( $\theta \approx 110-120^\circ$ ), on s'attend à une figure d'invasion fort différente caractérisée par un front d'invasion compact et très peu de piégeages apparents, voir Chapuis et Prat (soumis 2006). Ceci est illustré sur la figure V.6b tirée de nos expériences.



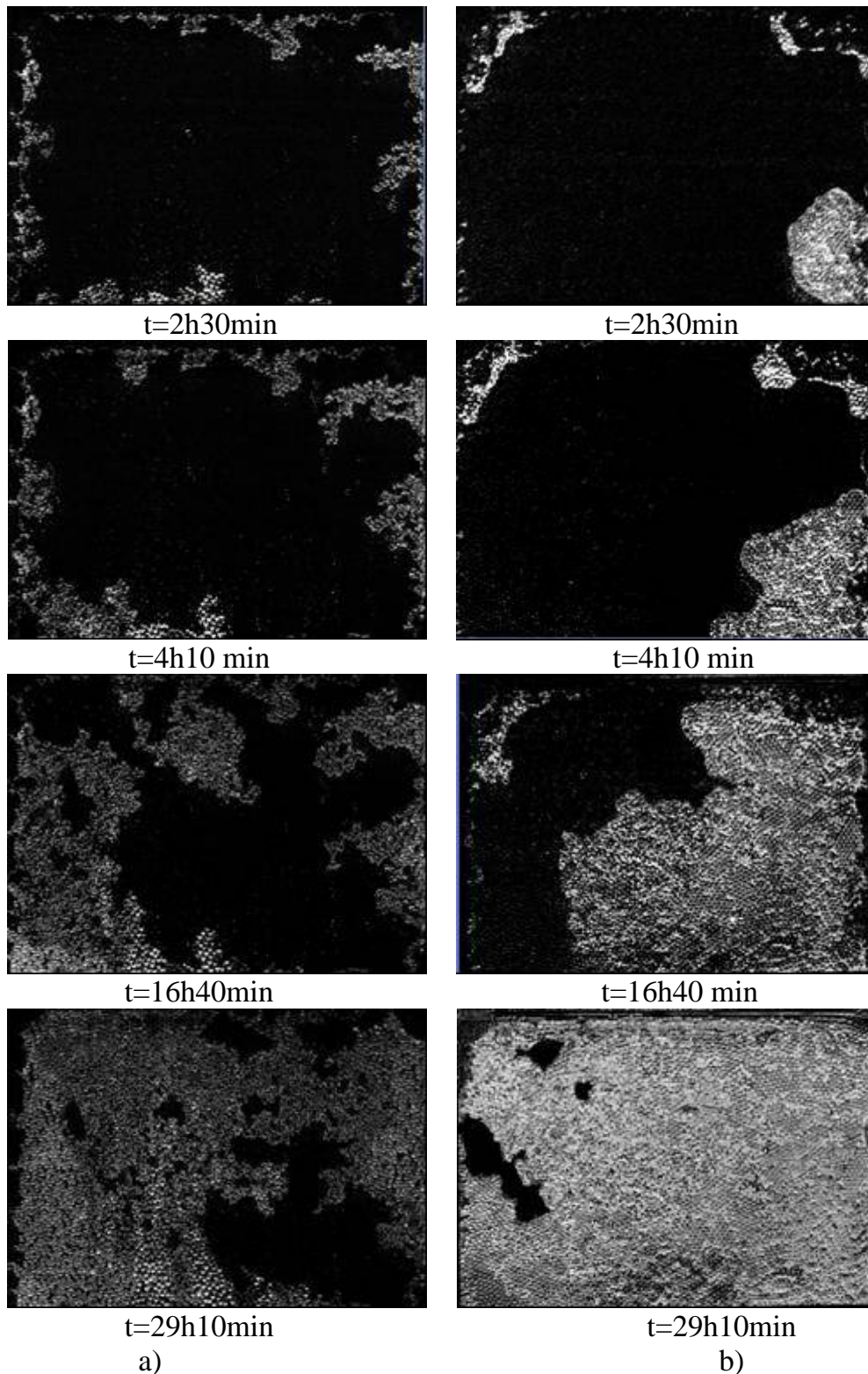


Figure V.6. Exemples de figures d'invasion dans le cas d'un micromodèle hydrophile (a) et d'un micromodèle hydrophobe (b). Cas de l'eau pure. Les zones les plus claires sont les zones envahies par le gaz. Les zones les plus sombres sont occupées par la phase liquide



Avant de passer à nos résultats en présence de sel, il nous reste enfin à discuter le rôle des films. On a vu (Chapitre. II) qu'on distinguait films épais (ou de coins) et films minces. Ces derniers, à moins de considérer des pores extrêmement petits, ont un effet négligeable en raison de leurs très faibles conductivités hydrauliques. On se borne donc à ne considérer que les films de coins (cf. Chap. II et III). On a vu au Chap. II qu'il existait un angle de contact critique  $\theta_c$  en dessus duquel ces films ne peuvent se former (dans la cas d'un milieu poreux ou d'un réseau de pores, cet angle critique doit être compris dans un sens moyen ou apparent, il n'est parfaitement défini que pour une géométrie parfaitement définie comme celle par exemple d'un tube carré où il vaut  $45^\circ$ ). Compte tenu de l'angle de contact de l'air dans le cas hydrophobe ( $\theta_{\text{air}} \approx 70^\circ - 80^\circ$ ), on s'attend à ce qu'il n'y ait aucun effet de film avec les micromodèles hydrophobes. Dans le cas hydrophile en revanche, compte tenu de la géométrie, de l'espace des pores (les contacts entre billes et billes/plan sont caractérisés par des angles très aigus, cf. figure V.1) et de l'ordre de grandeur de l'angle de contact ( $\theta \approx 35 - 60^\circ$ , cf. Chap. II), on s'attend à un effet marqué des films liquides même si il reste très difficile d'estimer *a priori* dans ce cas la conductivité hydraulique de ces films et leur connectivité dans l'espace des pores. Lorsque les films sont présents, on distingue à nouveaux deux régimes, voir Prat (In press). Le premier (régime I) est lorsque les films alimentent la surface du milieu poreux (les quatre bords de notre micromodèle) pendant toute l'invasion. Dans ce cas, vers la fin du séchage, il ne reste plus que de l'eau dans les films et la toute dernière phase du séchage correspond au séchage des films. Le deuxième régime, régime II, est quand les sommets des films reculent à l'intérieur du milieu poreux avant l'invasion complète par le gaz du cœur de tous les pores saturés initialement en liquide (le recul des films est dû aux effets visqueux dans les films). Dans le cas où les films sont présents, on considère que l'évaporation se fait au sommet des films, Prat (In Press), (c'est-à-dire à la surface du milieu poreux en régime I, sur le front d'évaporation interne lorsque les films reculent dans le régime II). Ici compte tenu de la taille des billes considérées (grande donc peu propice à favoriser des gradients de pression significatifs par effet visqueux dans les films, cf Chap. III) et des dimensions réduites des micromodèles, on s'attend plutôt à un séchage de type régime I dans le cas du micromodèle hydrophile.

En résumé, nous nous attendons dans le cas hydrophile à des figures d'invasion fractales de type IP avec de nombreux piégeages d'amas liquides et influence importante des films liquides et dans le cas hydrophobe à des déplacements compacts (peu de piégeage) avec pas ou très peu d'effet de film.

#### **V.4- RESULTATS**

Les expériences ont été réalisées avec le micromodèle hydrophile ainsi que pour le micromodèle hydrophobe dans le cas de l'eau pure et pour le cas d'une solution saturée en NaCl, ce qui a donné lieu à la formation d'importantes efflorescences. Chaque expérience a été répétée au moins deux fois. La reproductibilité des expériences s'est avérée satisfaisante sauf dans le cas du milieu hydrophobe. Même si les grandes tendances sont respectées, des différences en termes de distribution des phases et de cinétiques de séchage sont observées entre la toute première expérience (où la couche de RTV maintenant les billes n'a jamais été en contact avec l'eau) et l'expérience suivante. En revanche la reproductibilité est bonne lorsque l'expérience est répétée une troisième fois. Ceci est attribué au changement des propriétés de mouillabilité du RTV une fois qu'il a été en contact avec de l'eau, voir Gubanski et Mbwana (1994). Le comportement d'ensemble du micromodèle après cette altération de l'hydrophobie du RTV reste cependant celui d'un micromodèle hydrophobe. Nous ne présentons ici que les résultats obtenus une fois la mouillabilité du RTV modifiée.

##### **V.4.1- FIGURES D'INVASION POUR L'EAU PURE.**

Les figures d'invasion présentées dans ce qui suit sont obtenues à partir du traitement des images brutes obtenues avec l'appareil photo en utilisant la procédure présentée dans l'annexe IX.

Les figures d'invasion dans le cas de l'eau pure entre le micromodèle hydrophobe et le micromodèle hydrophile sont comparées sur la Figure V.6 ainsi qu'à d'autres instants, correspondant à la même saturation dans les deux micromodèles, sur la Figure V.7. Ces figures sont en raisonnable accord avec les figures attendues. Dans le cas hydrophile, on peut voir clairement des digitations capillaires et de nombreux piégeages. L'interface

liquide-gaz est beaucoup moins lisse que dans le cas hydrophobe. Le déplacement est compact comme attendu dans le cas hydrophobe avec quasiment pas de piégeage.

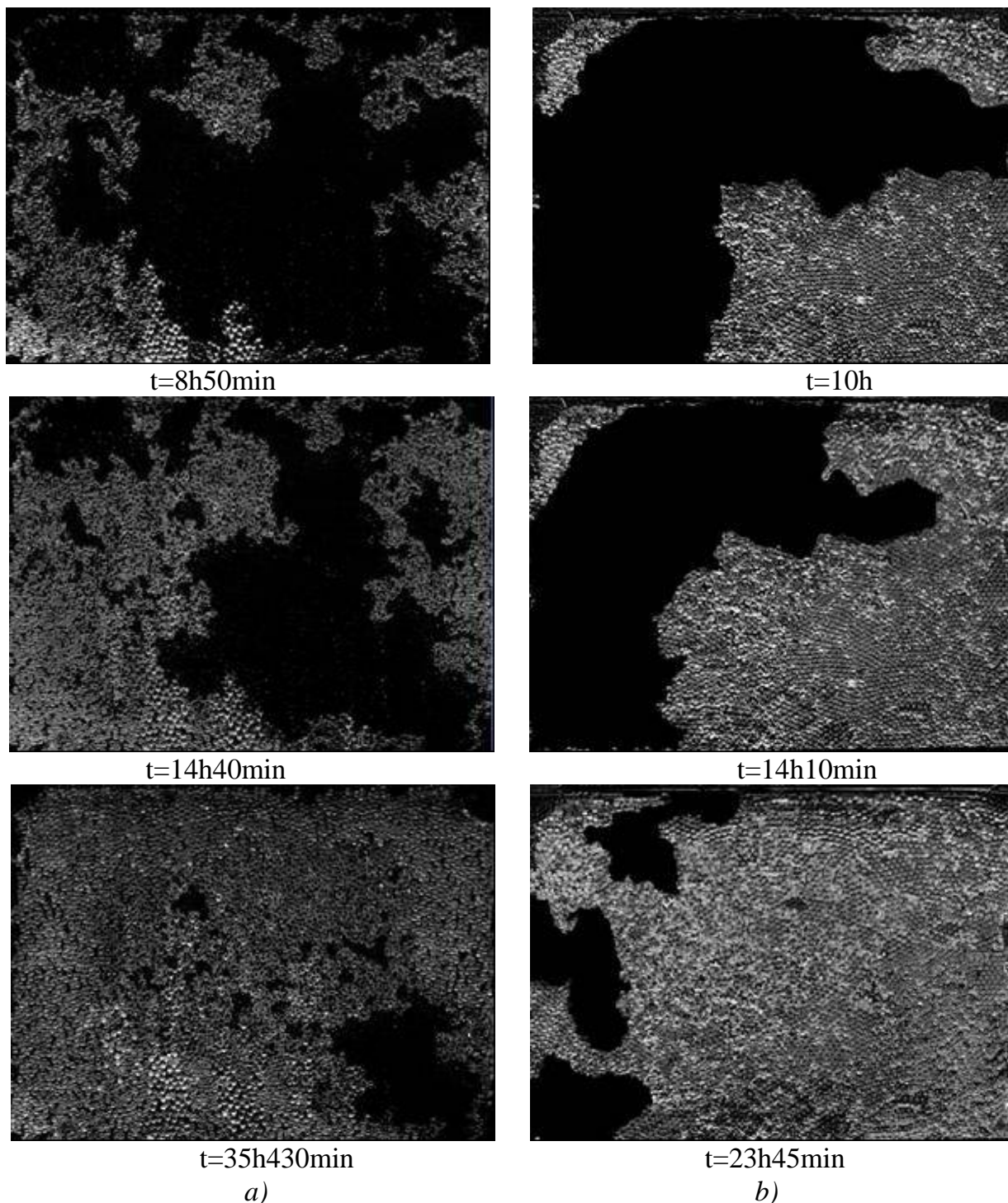
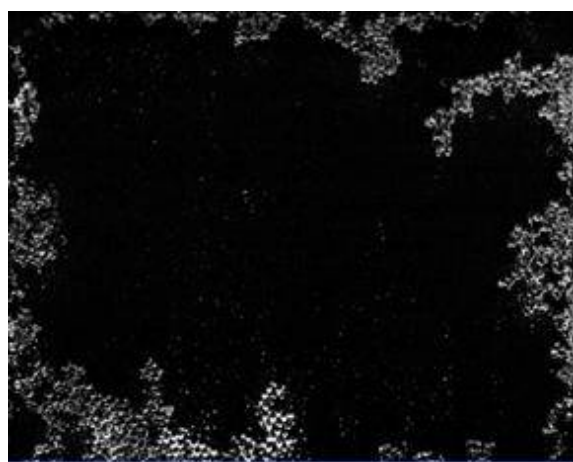


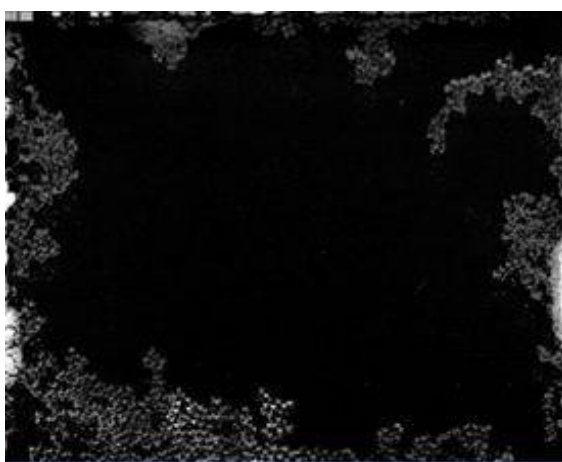
Figure V.7. Figures d'invasion à différentes périodes du séchage dans le cas de l'eau pure. a) micromodèle hydrophile b) micromodèle hydrophobe (à la même saturation que le cas hydrophile). Les zones les plus claires sont les zones envahies par le gaz. Les zones les plus sombres sont occupées par la phase liquide.

#### V.4.2- INFLUENCE DU SEL SUR LES FIGURES D'INVASION

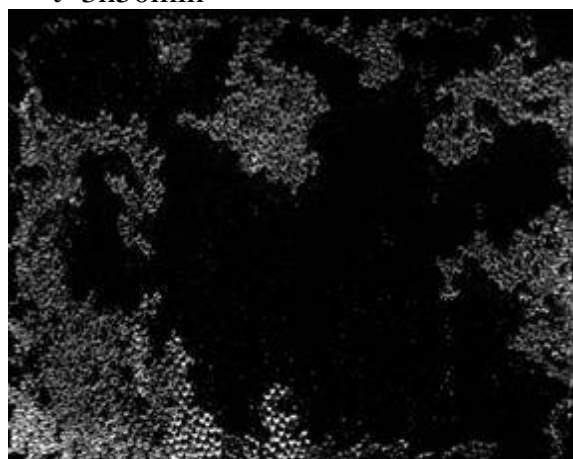
Les figures d'invasion dans le cas où les milieux sont saturés initialement d'une solution de NaCl à 25% sont comparées au cas de l'eau pure sur les figures V.8 (milieu hydrophile) et V.9 (milieu hydrophobe) pour à peu près la même valeur de la saturation (fraction du volume des pores occupée par le fluide), ce qui correspond à des temps différents pour chaque manip.



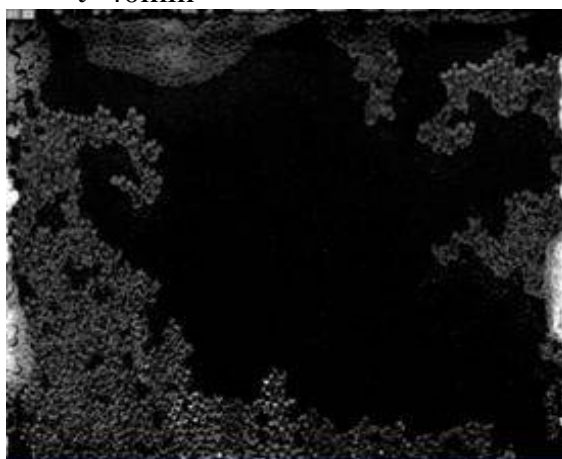
t=3h50min



t=40min

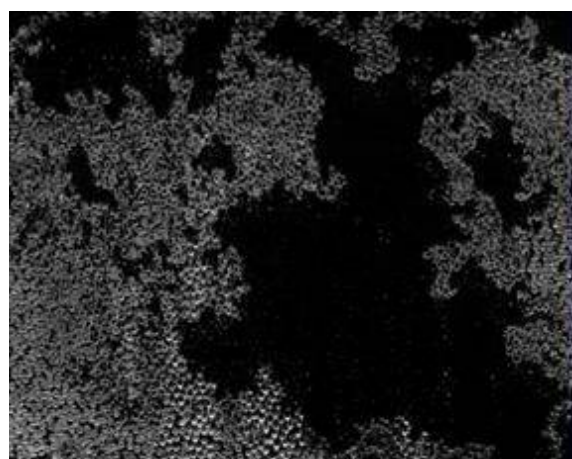


t=8h50min

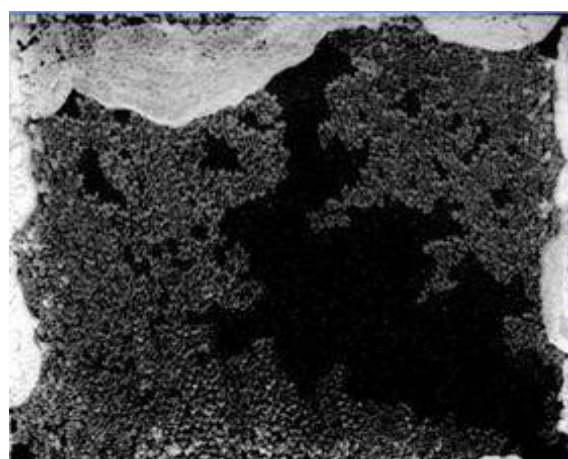


t=2h40min

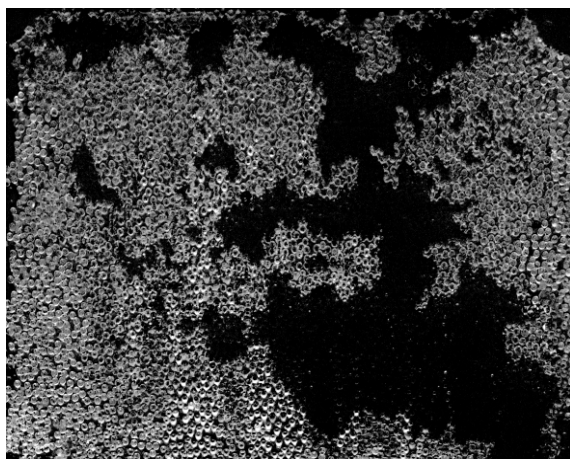




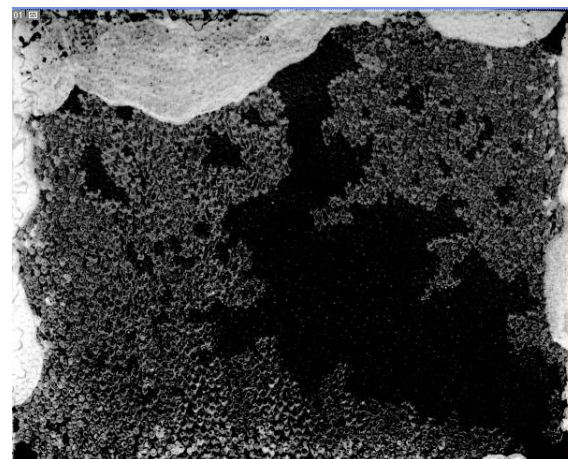
t=14h40min



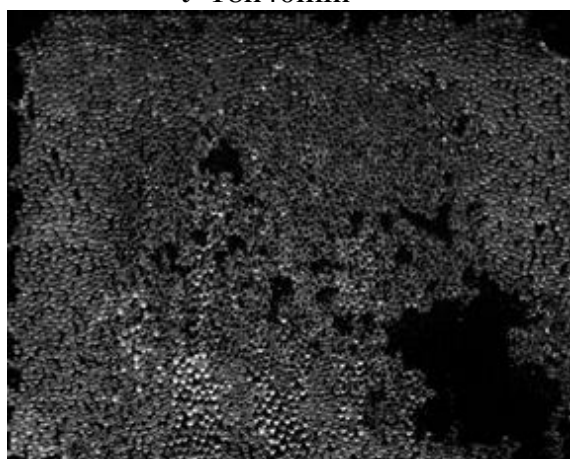
t=8h20min



t=18h40min

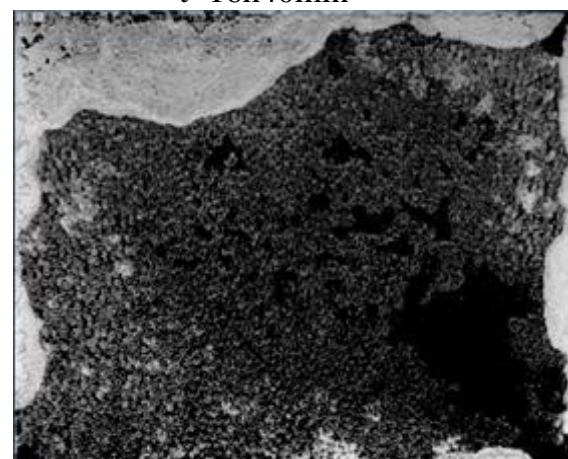


t=16h40min



t=35h30min

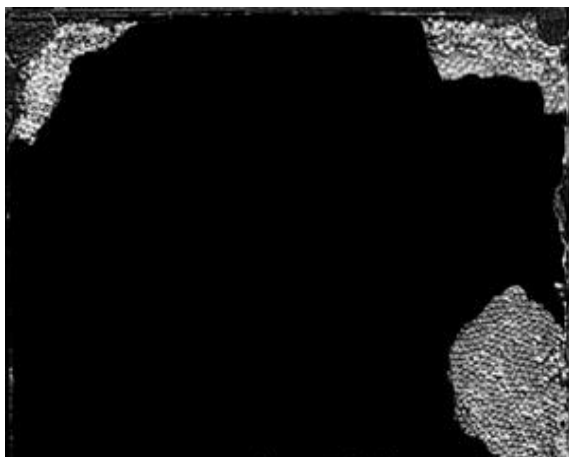
a)



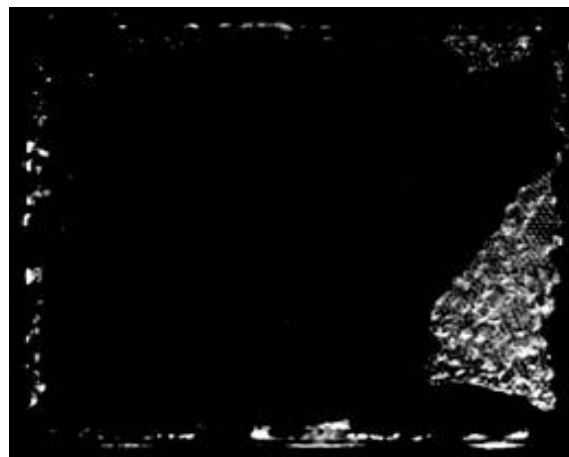
t=58h20min

b)

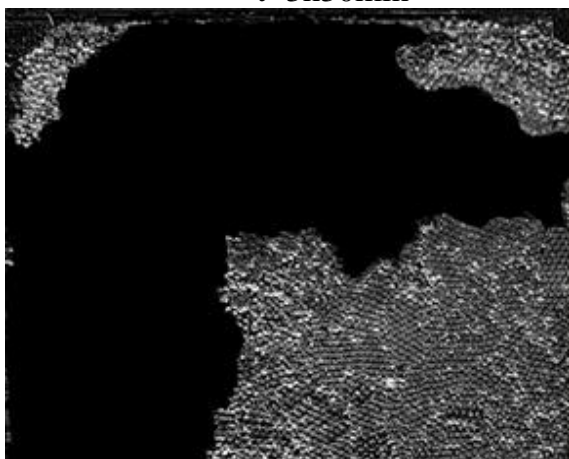
Figure V.8. Figures d'invasion à différentes périodes du séchage dans le cas de l'eau pure (a) et dans le cas de la solution saturée en NaCl (b) pour le micromodèle hydrophile. Les zones les plus sombres sont occupées par la phase liquide. Les zones blanches sur les images de la colonne b) sont des zones de la halite.



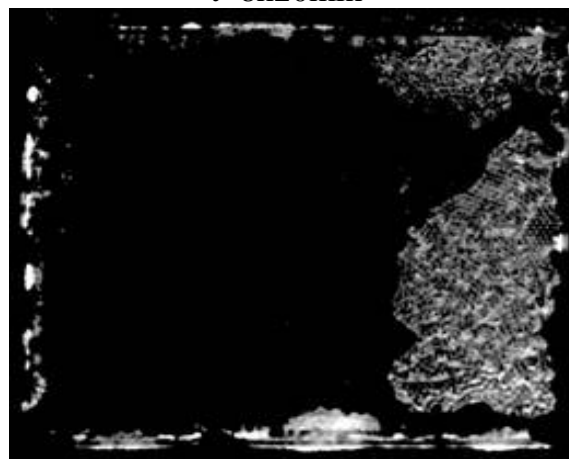
t=3h30min



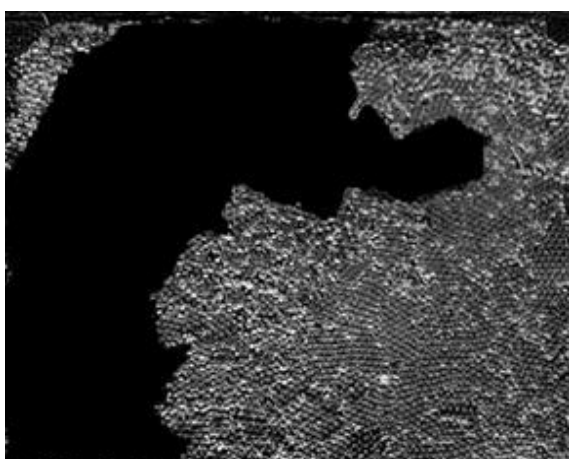
t=8h20min



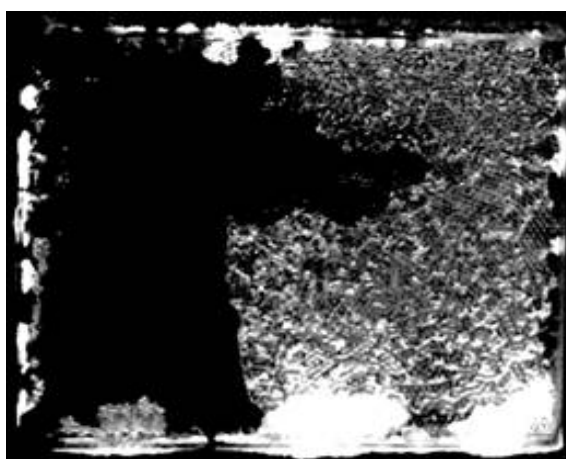
t=10h



t=12h50min



t=14h10min



t=18h45min



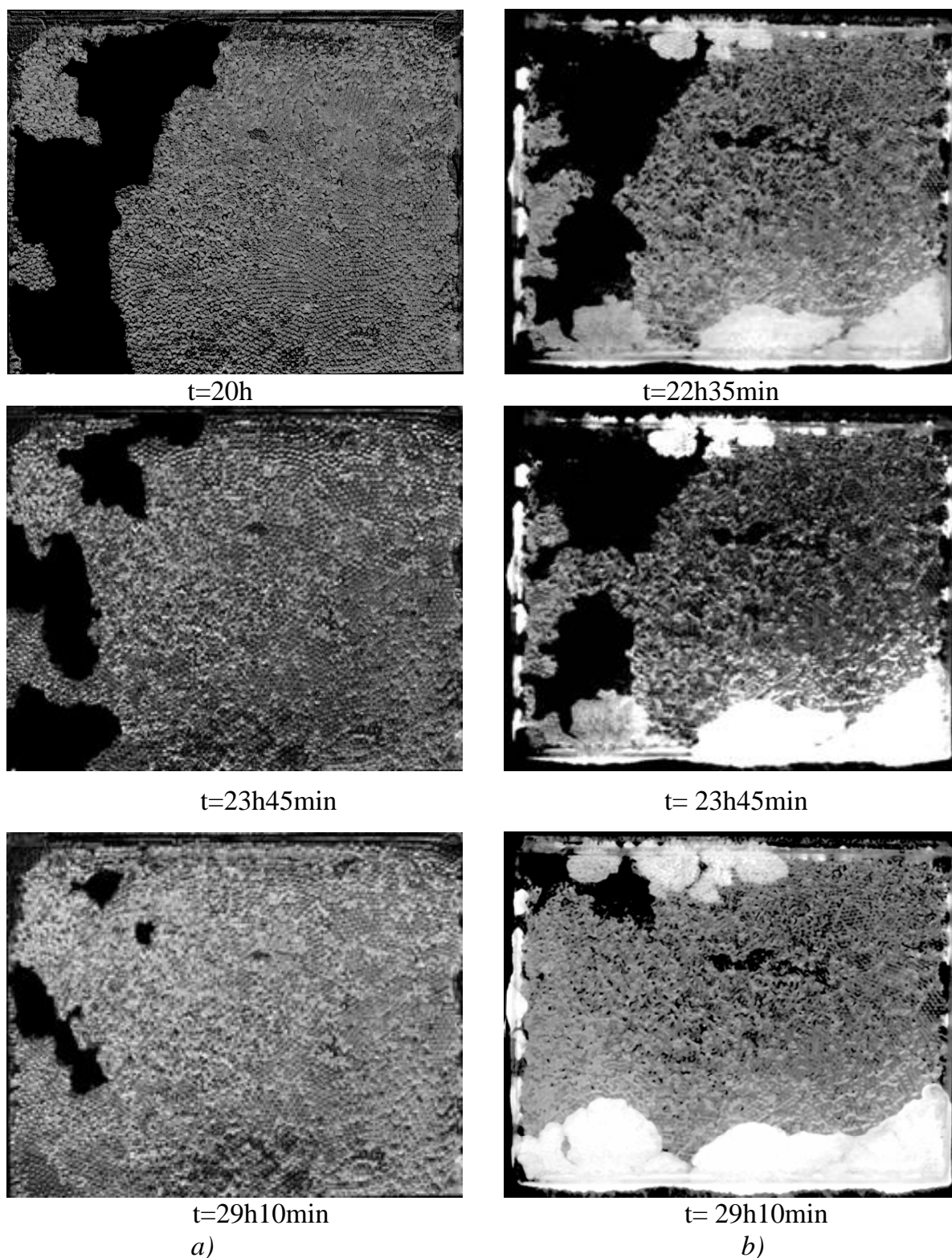


Figure V.9. Figures d'invasion à différentes périodes du séchage dans le cas de l'eau pure (a) et dans le cas de la solution saturée en NaCl (b) pour le micromodèle hydrophobe. Les zones les plus sombres sont occupées par la phase liquide. Les zones blanches sur les images de la colonne b) sont des zones de la halite.

La figure V.8 montre que la figure d'invasion est relativement peu affectée par la présence du sel dans le cas du milieu hydrophile. La figure reste de type IP comme attendu et de nombreuses digitations capillaires et de nombreux amas piégés se retrouvent presque à l'identique dans les deux cas. Cependant, on note aussi des différences indiquant que l'invasion ne se fait pas exactement de la même manière dans les deux cas. Cependant, la ressemblance globale des figures d'invasion et de leur évolution nous paraît de loin l'aspect le plus remarquable. Ceci confirme qu'en première approximation le développement des efflorescences n'affecte pas les règles d'invasion locales, hypothèse qu'il paraît assez naturel de faire en vue de la modélisation de la situation étudiée.

Ceci reste aussi une hypothèse de travail convenable pour le cas hydrophobe comme cela est montré sur la figure V.9. Toutefois, la ressemblance est moins frappante que dans le cas hydrophile. On retrouve, comme attendu, des figures de déplacement compact avec peu de piégeage par contournement (les piégeages se produisent essentiellement lors de la rencontre de deux fronts voyageant depuis des bords différents dans le cas de l'eau pure). Les piégeages semblent cependant un peu plus nombreux dans le cas de la solution saturée en sel. D'après les résultats sur l'angle de contact présentés au Chapitre 2, on s'attend à une diminution de l'angle de contact avec la concentration en sel. Une petite diminution de l'angle de contact peut contribuer à expliquer les changements observés de la figure d'invasion, étant donné qu'ici les angles de contact attendus (de l'ordre de 100-110°) sont relativement proche de 90°, c'est-à-dire dans la zone où la figure d'invasion est susceptible d'être assez sensible à de petites variations de l'angle de contact, Chapuis (2006). Une diminution de l'angle de contact serait alors cohérente avec l'augmentation des piégeages.



### V.4.3- CINETIQUE DE SECHAGE POUR L'EAU PURE

La Figure V.10 montre l'évolution de la masse des micromodèles dans le cas de l'eau pure.

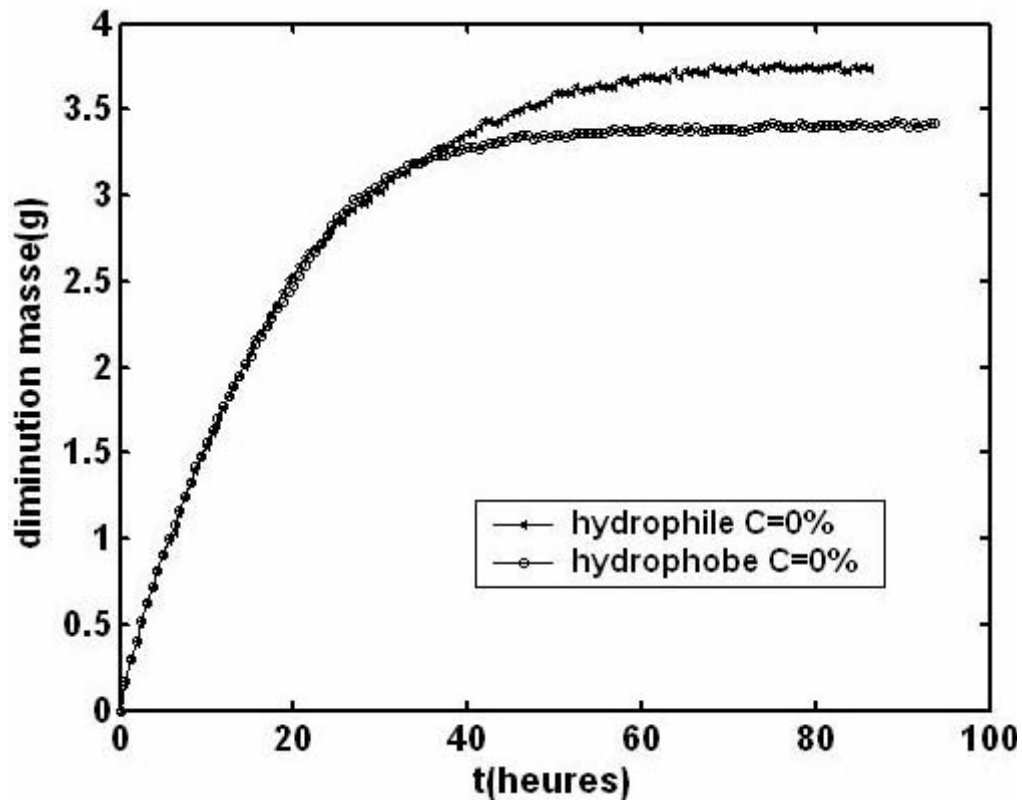
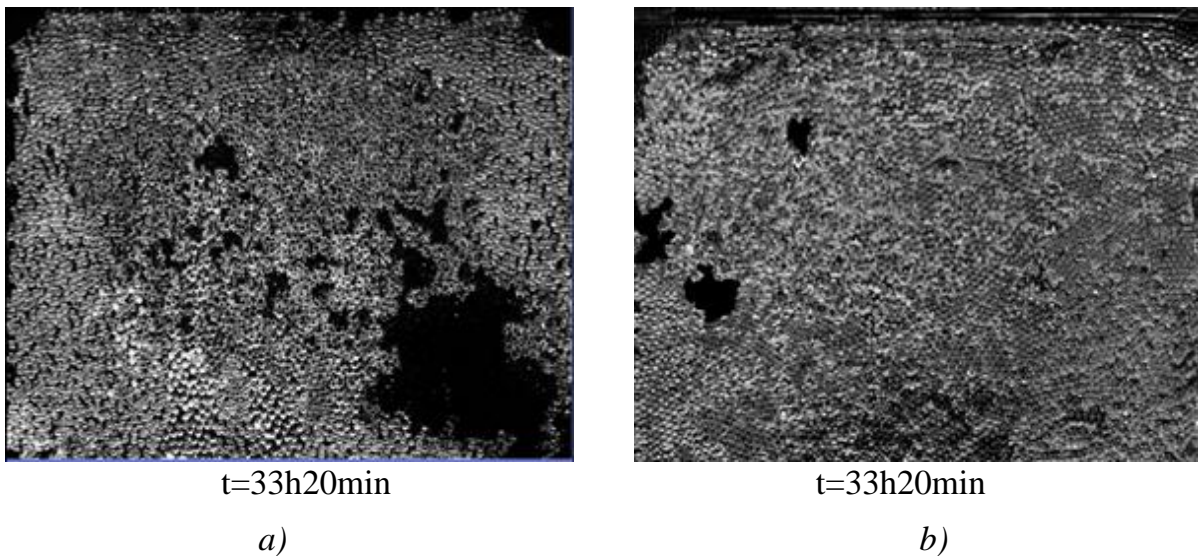


Figure V.10. Perte de masse des micromodèles au cours du temps pour l'eau pure.

Plusieurs éléments sont notables. Tout d'abord, on note deux grandes périodes. Une première période dont la durée représente environ 1/3 du temps total du séchage et qui voit l'essentiel de la perte de masse. Dans la seconde période, le séchage est très lent. On note que la transition est nettement moins abrupte dans le cas hydrophile comparé au cas hydrophobe. Les distributions des phases à 34 h, temps approximatif de la transition, sont montrées sur la Figure V.11



*Figure V.11. Figures d'invasion à 33h20min dans le cas de l'eau pure. (a) micromodèle hydrophile, b) micromodèle hydrophobe. Les zones les plus sombres sont occupées par la phase liquide*

On constate que dans le cas hydrophobe, l'ensemble du réseau a été balayé par les fronts compacts se déplaçant depuis les quatre cotés. Il ne reste plus que quelques amas piégés à l'intérieur résultant de la rencontre de deux fronts. L'élimination de ces amas par diffusion est très lente (deuxième période). Dans le cas hydrophile, il reste un gros amas piégé (en bas à droite) et plusieurs amas piégés plus petits à l'intérieur. L'évaporation de ce gros amas étant près d'un bord, est assez rapide, ceci explique que le plateau marquant la dernière période n'est atteint qu'en toute fin de séchage dans le cas hydrophile (on peut vérifier sur les films de l'expérience que ce gros amas disparaît vers 60 h, ce qui correspond au début du plateau de la cinétique de séchage).

Un autre élément plus troublant a priori est que l'évolution de la perte de masse est identique au cours de la première période avec les deux micromodèles. Dans le cas où le séchage s'effectue à partir d'un seul bord (les trois autres étant étanches), on montre de façon cohérente avec les figures d'invasion (digitations capillaires versus front plat), que le séchage est plus rapide dans un milieu hydrophile, Chapuis et Prat (soumis 2006). Ici, il faut prendre en compte le fait que le séchage se fait par les quatre bords. Ceci permet de maintenir, bien plus longtemps que dans le cas hydrophile, des zones saturées à la frontière du milieu poreux. Ce point peut être quantifié en partie en portant l'évolution de

la fraction du périmètre des micromodèles saturé d'eau (= non encore envahie). L'évolution de cette fraction est montrée sur la figure V.12.

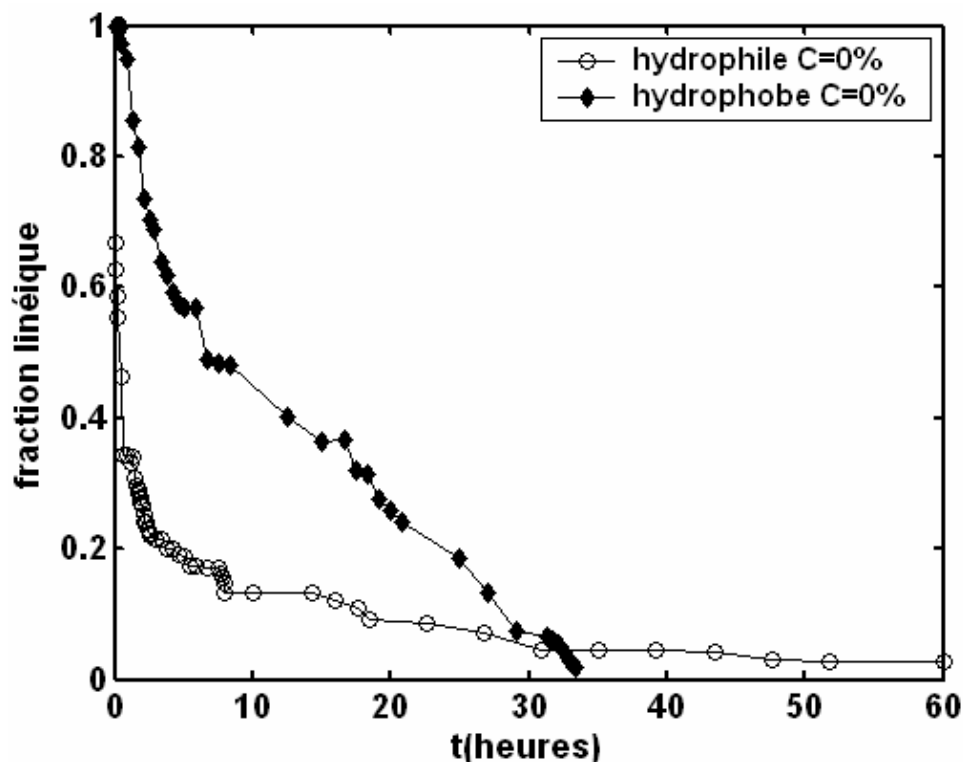


Figure V.12. Evolution de la fraction linéique du périmètre des micromodèles occupée par la phase liquide

Les évolutions montrées sur la Figure V.12 sont cohérentes avec les courbes de séchage de la Figure V.10. Par exemple, on peut constater que la frontière devient sèche dans le cas hydrophobe à un temps ( $\sim 30$ h) qui est en accord avec la transition entre les deux périodes du séchage révélée par la Figure V.10. La Figure V.12 ne permet pas cependant d'expliquer pourquoi l'évolution de la perte de masse durant le première phase du séchage est exactement identique dans le cas hydrophile et dans le cas hydrophobe. On peut cependant noter les points suivants : la fraction mouillée de la frontière est plus importante dans le cas hydrophobe. Si l'on considère que les films liquides représentent un mécanisme de transport efficace dans le cas hydrophile et qu'ils ne jouent aucun rôle dans le cas hydrophobe, le fait d'avoir une frontière plus « mouillée » dans le cas hydrophobe compenserait alors l'effet des films. Enfin le fait que la frontière est plus

mouillée dans le cas hydrophobe contribue à expliquer en tout cas pourquoi le séchage n'est pas plus lent ici avec le micromodèle hydrophobe.

#### **V.4.4- INFLUENCE DU SEL SUR LES CINETIQUES DE SECHAGE**

Les cinétiques de séchage entre le cas de l'eau pure et le cas de la solution saturée sont comparées sur les figures V.13 (micromodèle hydrophile) et V.15 (micromodèle hydrophobe).

Dans le cas hydrophile (figure V.13), on constate que le flux d'évaporation est plus important dans la toute première phase du séchage dans le cas de la solution saline. Ce résultat n'était pas attendu si on rappelle que la présence du sel diminue l'activité de l'eau (la pression de vapeur d'équilibre est diminuée de 25%). L'augmentation du flux d'évaporation due au sel est tout à fait nette. Cet effet spectaculaire est toutefois de courte durée  $\approx 3h$ . Il est attribué à l'augmentation de la surface d'échange avec l'extérieur par les efflorescences et au fait qu'en raison de leur nature poreuse les efflorescences pompent le liquide dans le réseau tant que la phase liquide à l'intérieur du réseau reste connectée aux efflorescences.

Une fois que l'efflorescence n'est plus alimentée ou insuffisamment alimentée en eau, elle sèche et forme alors une barrière à la diffusion. Ce scénario est en accord qualitatif avec la distribution des phases montrée sur la figure V.14b qui montre que les efflorescences ne sont plus bien connectées à la phase liquide au moment où le flux diminue fortement (point A de la figure V.13b).

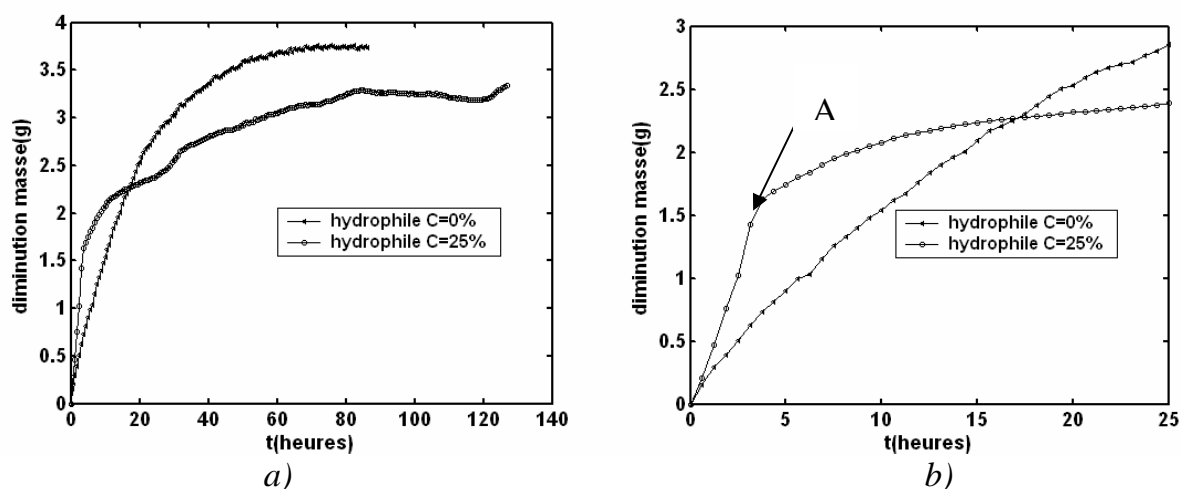


Figure V.13. a) Perte de masse du micromodèle hydrophile au cours du temps pour l'eau pure et pour la solution de NaCl b) zoom de la figure de gauche au temps courts.

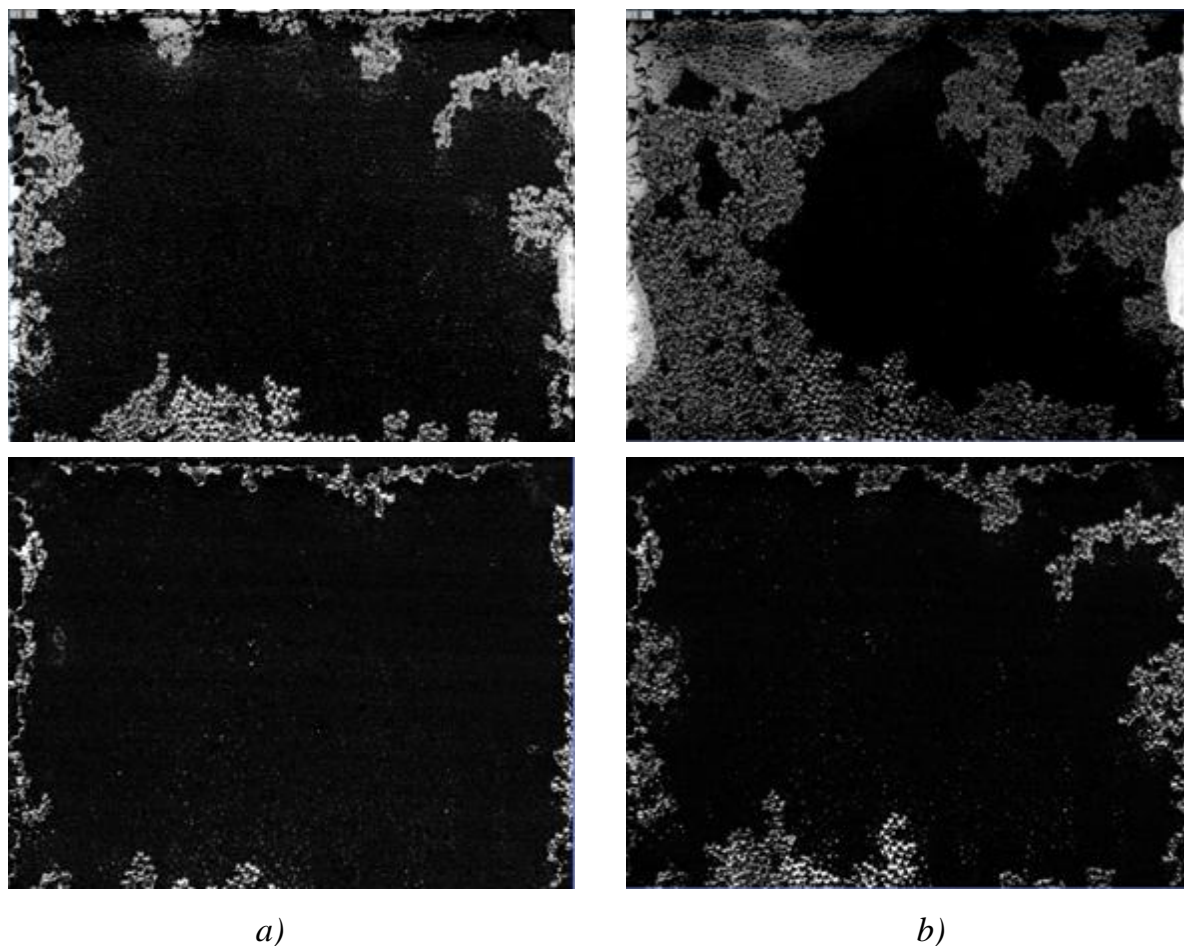


Figure V.14 Figures d'invasion à 1h25 (a) et 3h25 (b) (première période) dans le cas l'eau saturée en sel (en haut) et celui de l'eau pure (en bas) dans le milieu hydrophile. Noter la formation d'efflorescences sur les bords du micromodèle dans le cas de l'eau saturée en sel

Un effet similaire et encore plus spectaculaire est obtenu avec le micromodèle hydrophobe comme le montre la figure V.15. A l'exception du tout début où le séchage est plus lent avec le sel, le flux d'évaporation est plus important avec le sel pendant près de 10h, période qui voit le micromodèle perdre l'essentiel de son contenu en eau.

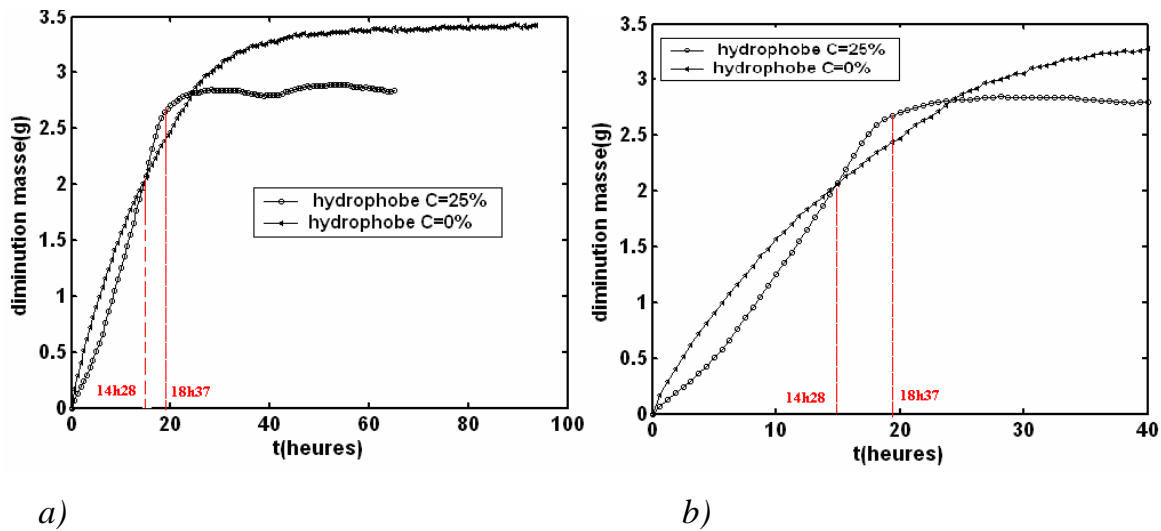


Figure V.15. a) Perte de masse du micromodèle hydrophobe au cours du temps pour l'eau pure et pour la solution de NaCl b) zoom sur la première période.

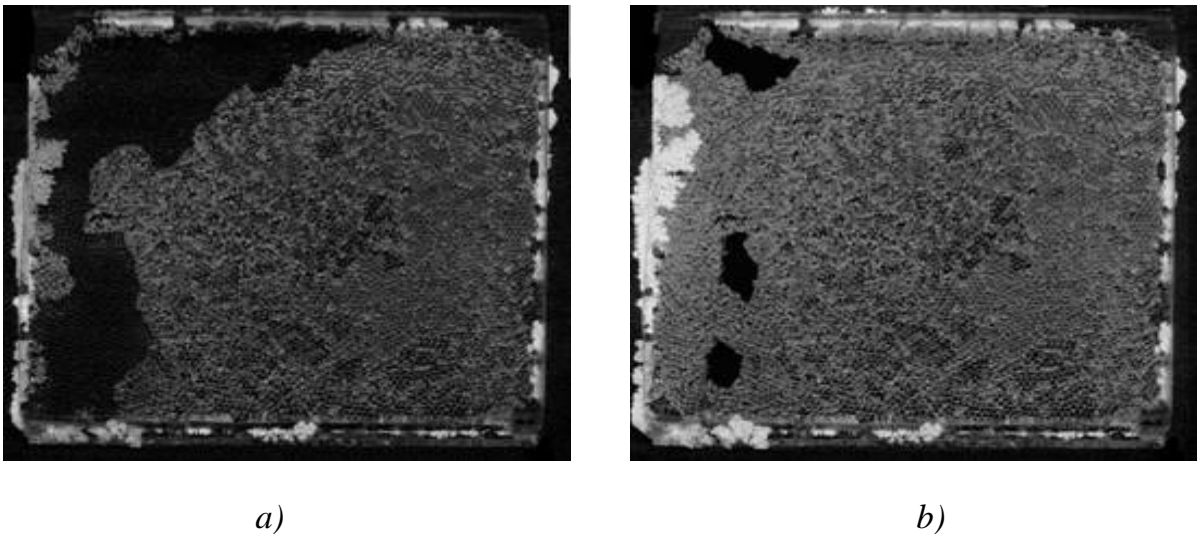


Figure V.16 Figure d'invasion à 14h28 (a) et 18h37 (b) (première période) dans le cas de l'eau saturée en sel dans le milieu hydrophobe. Noter la formation d'efflorescence sur les bords du micromodèle

La figure V.16 confirme que la transition entre la phase de séchage accéléré par les efflorescences s'effectue quand ces dernières cessent d'être connectées à des amas de liquide.

On note qu'ensuite le séchage est beaucoup plus lent, ce qui est cohérent avec le fait que les efflorescences forment une barrière importante à la diffusion et donc aux échanges entre le milieu poreux et l'air externe.

Ces éléments sont supportés de façon plus quantitative par le graphe de la Figure V.17 qui montre l'évolution de la fraction linéique de l'efflorescence en contact avec de l'eau liquide (= fraction du périmètre de l'efflorescence coté poreux en contact avec des pores occupés par du liquide) dans le cas du milieu hydrophobe.

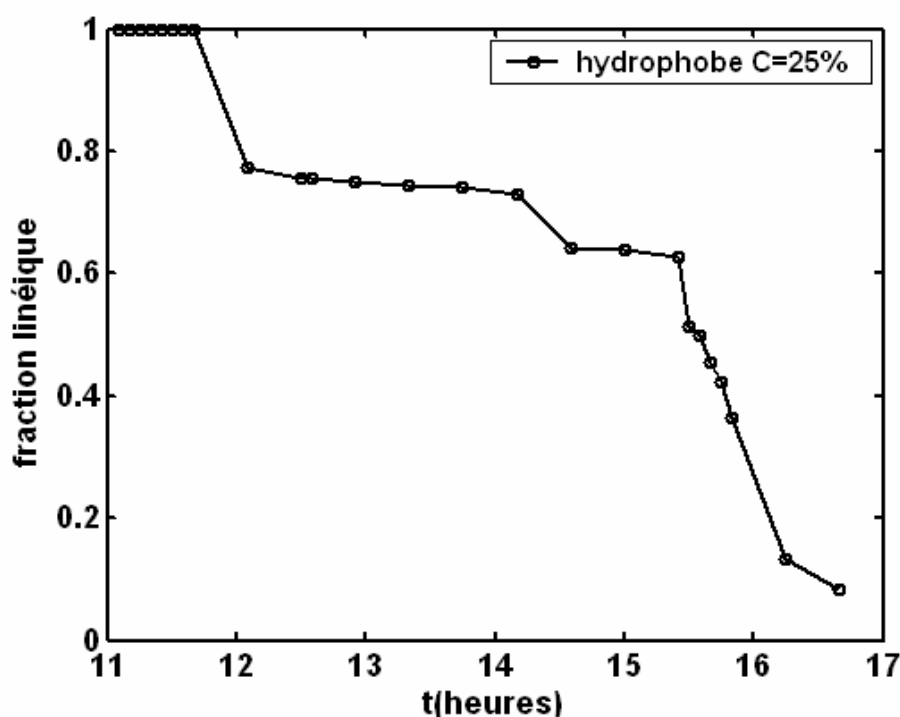


Figure V.17. Evolution de la fraction linéique du périmètre interne des efflorescences en contact avec des pores occupés par la phase liquide (cas du milieu hydrophobe)

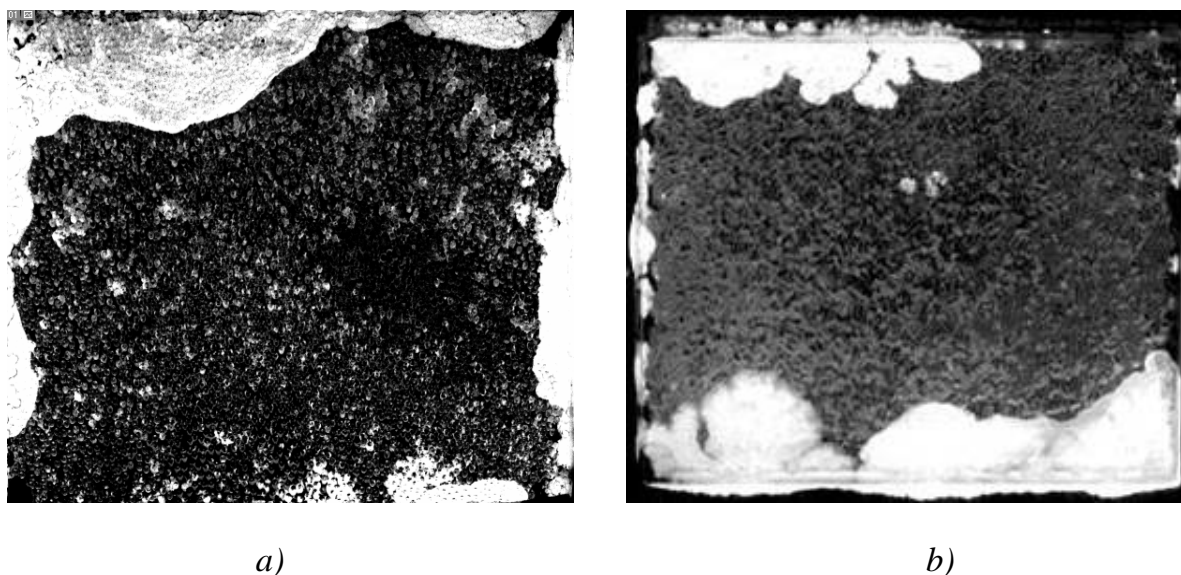
Ainsi, on constate que la fraction du périmètre interne des efflorescences en contact avec du liquide passe de 1 à une valeur proche de zéro entre les temps 12h et 17h, en bon



accord avec la transition caractérisant l'évolution de la perte de masse du micromodèle montrée sur la Figure V.15b.

#### V.4.5- INFLUENCE DES PROPRIETES DE MOUILLAGE SUR LA FORMATION DES SUBFLORESCENCES

La figure V.18 montre l'état final des réseaux à la fin du séchage pour le cas de la solution saturée en NaCl.



*Figure V.18. Etat du réseau à la fin du séchage pour le cas de la solution saturée  
a) micromodèle hydrophile b) micromodèle hydrophobe.*

Dans le cas hydrophile, on note plusieurs points de cristallisation interne au sein du réseau (points blancs et zones blanches sur la Figure V.18a). Ces subflorescences sont attribuées à la formation des amas piégés dans le cas hydrophile et à la rupture des films liquides.

Dans le cas hydrophobe, le traitement doit être amélioré pour distinguer très clairement ce qui correspond à des zones internes de la halite et ce qui relève d'effets de lumière. On distingue clairement sur la Figure V.18b une zone de cristallisation interne de plusieurs tailles de billes qui correspond à un amas piégé. En revanche, en dehors de cette zone, on ne voit guère de subflorescences. Ceci est cohérent avec la nature hydrophobe du milieu qui en raison de la morphologie compacte des déplacements et l'absence de films ne



favorise pas les subflorescences, du moins dans le cas de nos expériences où le micromodèle à ses quatre bords ouverts.

## V.5- CONCLUSION

Les expériences présentées dans ce chapitre ont mis en évidence plusieurs points intéressants dont il faudra tenir compte dans les modélisations futures. En premier lieu comme on pouvait s'y attendre à partir des résultats du chapitre IV, une efflorescence est un milieu poreux en cours de croissance. Tant qu'elles restent connectées à des zones liquides sous-jacentes, les efflorescences contribuent à augmenter le flux d'évaporation en pompant le liquide et en augmentant la surface d'échange avec l'air externe. Ceci conduit à un effet d'accélération du séchage par rapport au cas de l'eau pure qui n'était pas attendu et qui, semble-t-il, est mis en évidence pour la première fois. Cette phase d'accélération du séchage dure jusqu'à ce que la connectivité entre l'eau liquide contenue dans le milieu poreux sous-jacent et les efflorescences cesse. A partir de ce moment, les efflorescences sèchent et agissent alors comme des obstacles au transport par diffusion des molécules de vapeur d'eau vers l'air externe. Ce phénomène contribue à fortement ralentir le séchage. Ce scénario est observé aussi bien dans le cas d'un milieu hydrophile que dans le cas d'un milieu hydrophobe.

La nature hydrophile ou hydrophobe du milieu a un impact sur la formation des subflorescences. On observe des points de subflorescence plus nombreux dans le cas d'un milieu hydrophile, ce qui s'explique par la formation d'amas de liquide piégés plus nombreux et la rupture des films liquides. Ce dernier point mériterait cependant d'être étudié plus en détails.

## **V.6- REFERENCES DU CHAPITRE V**

- Ben Nasrallah, S., Damak, O., Ben Dhia, H. and Arnaud, G. Transfert de soluté au cours du séchage convectif, *International J. of Heat and Mass Transfer*, 34, (1991), p.911-917.
- Blunt, M.J., Jackson., M.D., Piri., M. and Valance, P.H., Detailed physics. predictive capabilities and macroscopic consequences for pore-network models of multiphase flow, *Adv. In Water Res.*, 25, (2002), p.1069-1089.
- Chapuis, O. and M. Prat, Influence of wettability condition on drying in 2D porous media, submitted 2006.
- Chapuis, O., (2006), Influence des conditions de mouillage sur les déplacements quasi-statiques eau-air et l'évaporation en milieux poreux modèles. Application à la gestion de l'eau dans les piles à combustibles de type PEMFC, Thèse INPT.
- Gubanski, S.M. and Mbwana, M.A., Recovery of hydrophobicity on RTV coatings in vacuum, *Proceeding of the 4th International conference on properties and applications of dielectric Materials*, July 3-8, Brisbane Australia, 1994.
- Metzger, T., Tsotsas, E. and Prat, M, Pore network models : a powerful tool to study drying at the pore level and understand the influence of structure on drying kinetics, Chapter 2 in "Modern Drying Technology", Volume 1 "Computational tools at different scales", A.Mujumdar and E.T.Tsotsas Ed., Wiley, to appear.
- Prat, M., Isothermal drying of non-hygroscopic capillary-porous materials as an invasion percolation process, *Int.J. of Multiphase Flow*, 21(5), (1995), p. 875-892.
- Prat, M., Recent advances in pore-scale models for drying of porous media, *Chem. Eng. J.*, 86 (1-2), (2002), p.153-164.
- Prat, M., On the influence of pore shape, contact angle and film flows on drying of porous media, *International J. of Heat and Mass Transfer*, in press.
- Plumb, O.A., (2000), Transport Phenomena in Porous Media: Modeling the Drying Process. p.755-785, *Handbook of Porous Media*, Ed. by K.Vafai and Marcel Dekker.
- Rodriguez-Navarro, C. and Doehne, E., Salt weathering influence of evaporation rate, supersaturation and crystallisation pattern, *Earth Surf. Process. Landforms* 24, (1999), p.191-209.
- Rodriguez-Navarro, C., Linares-Fernandez, L., Doehne, E. and Sebastian, E., Effects of ferrocyanide ions on NaCl crystallisation in porous stone, *Journal of Crystal Growth*, 243 (3-4), (2002), p. 503-516.

- Shahidzadeh-Bonn N., E.Bourguignon, S.Rodts, F.Bertrand, P.Vié, S.Bichon, A.Azouni, P.Coussot, Salt and moisture transport during drying in model stones, Proceedings of third International Conference on Applications of Porous Media, May 29-June 3, Marrakech, Morocco, 2006.
- Shaw, T.M., Drying as an immiscible displacement process with fluid counter flow, Phys. Rev. Lett., 59 (15), (1987), p.1671-1674.
- Whitaker S., Simultaneous heat, mass and momentum transfer in porous media. A theory of drying, Adv. Heat Tr., 13, (1977), p. 119-203.



# *Conclusion générale et Perspectives*



## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude du séchage d'un milieu poreux en présence d'un sel dissous (NaCl) en relation avec les problèmes de dégradation des propriétés des sols (salinisation) et de dégradation/altération des bâtiments et des monuments en combinant approches expérimentales et numériques pour des systèmes modèles (lits de billes, tubes capillaires, micromodèles bidimensionnels).

Ceci nous a permis d'obtenir les principaux résultats suivants :

- Développement d'une approche macroscopique originale s'appuyant sur une théorie simplifiée du séchage et qui permet de prédire comment les ions se distribuent spatialement au cours du séchage avant l'apparition de la cristallisation. Cette approche a, entre autres, montré l'importance de caractériser correctement l'évolution du coefficient de diffusion effectif du sel en fonction de la saturation, ce qui a permis de pointer indirectement l'importance potentielle de l'effet des films liquides « épais » dans le transport du sel.
- L'angle de contact d'une solution aqueuse partiellement mouillante augmente significativement avec la concentration en NaCl et cette variation ne peut être prédite à partir de la seule connaissance des variations de la tension superficielle avec la concentration. Ceci indique donc que les interactions surface solide/solution sont modifiées. Ce résultat a de nouveau posé la question des films, leur capacité de transport étant très dépendante de l'angle de contact
- Développement d'un modèle de transport du sel dans les films pour des « pores » modèles de type tube capillaire à section carrée. L'exploitation de ce modèle a permis de confirmer l'importance du transport du sel par les films pour la formation des efflorescences.
- Mise en évidence expérimentale que les efflorescences sont des milieux poreux et que leur développement est fortement affecté par la mouillabilité de la solution.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Mise en évidence expérimentale d'un effet original d'accélération du séchage (par rapport au cas de l'eau pure) induit par la formation des efflorescences.
- Mise en évidence des principales étapes du séchage en présence d'efflorescences (qui n'avaient semble-t-il jamais été clairement identifiées avant ce travail) : phase de prè-cristallisation, formation des efflorescences, accélération du séchage par les efflorescences tant que les efflorescences sont alimentées en phase liquide, puis réduction drastique des flux d'évaporation avec l'assèchement des efflorescences (effet de barrière à la diffusion des efflorescences asséchées).

Ce travail a enfin permis de mettre en évidence que la problématique de la prédiction du séchage avec formation d'efflorescences ou de subflorescences était particulièrement riche en problèmes ouverts, notamment en ce qui concerne la modélisation de ces situations. En conséquence, ce travail présente de très nombreuses perspectives. En se limitant aux perspectives immédiates, on peut citer :

- L'étude du coefficient effectif de diffusion du sel en fonction de la saturation (en incluant l'effet des films).

La poursuite des expériences sur micromodèles (concentrations en sel initiales autres que la concentration de saturation, systèmes fermés sur trois cotés) et leur modélisation par approche réseau.



*Références*  
*Bibliographiques*



## *REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES*

- Benavente, D., Garcia Del Cura, M.A., Garcia-Guinea, J., Sanchez-Moral, S. and Ordenez, S., Role of pore structure in salt crystallization in unsaturated porous stone, *Journal of Crystal Growth*, 260 (3–4), (2004), p. 532–544.
- Ben Nasrallah, S., Damak, O., Ben Dhia, H. and Arnaud, G., Transfert de soluté au cours du séchage convectif, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 34, (1991), p. 911–917.
- Berest, P., Brouard, B. and Durup, J.G., Tightness tests in salt cavern-wells, *Oil & Gas Science and Technology*, 56, (2001), p. 451–469.
- Bird, R.B., Stewart, W.E. and Lightfoot, E.N., (1960), *Transport Phenomena*, Wiley, New York.
- Brady, R.M., Ball, R.C., Fractals: Aggregationism, *Nature*, 309, (1984), p. 225–229.
- Buenfeld, N.R., Shurafa-Daoudi, M-T., & McLoughlin, I.M., Chloride transport due to wick action in concrete" in "Chloride Penetration into Concrete" Nilsson, L.O. & Ollivier, J.P. eds (RILEM, Paris), (1997), 315–324, (Proc. RILEM Int. Workshop on Chloride Penetration into Concrete, 1995).
- Blunt, M.J., Jackson, M.D., Piri, M. and Valance, P.H., Detailed physics. predictive capabilities and macroscopic consequences for pore-network models of multiphase flow, *Adv. In Water Res.*, 25, (2002), p.1069–1089.
- Camassel, B., (2003), Contribution à l'étude du changement de phase liquide vapeur en milieu poreux. Ph.D. Thesis, INPT.
- Camassel, B., Sghaier, N., Prat, M. and Ben Nasrallah, S., Evaporation in a capillary tube of square cross section: application to ion transport, *Chem. Eng. Sci.*, 60, (2005), p. 815–826.
- Chapuis, O., (2006), Influence des conditions de mouillage sur les déplacements quasi-statiques eau-air et l'évaporation en milieux poreux modèles. Application à la gestion de l'eau dans les piles à combustibles de type PEMFC, Thèse INPT.
- Chapuis, O. and M. Prat, Influence of wettability condition on drying in 2D porous media, submitted 2006.
- Cooling, L.F., Contribution to the study of florescence, *Trans. of the ceramic society*, 29, (1930), p. 39–54.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Coussot, P., Scaling approach to the convective drying of a porous medium, *Eur. Phys. J. B.*, 15, (2000), p. 557-566.
- Daccord, G. and Lenormand, R., Fractal patterns from chemical dissolution, *Nature*, 325, (1987), p. 41-43.
- Doehne, E., Selwitz, C., Carson, D. and de Tagle, A., Damage to monuments from the crystallization of mirabilite, thenardite and halite: Mechanisms, environment, and preventives possibilities, *Eleventh Annual V.m. Coldschmidt Conference*, 2001.
- Du, R. and Stone, H.A., Evaporatively controlled growth of salt trees, *Phys.Rev.E.*, 53(2), (1996), p.1994-1997.
- Dullien, F.A.L., (1991), *Porous Media, Fluid Transport and Pore Structure*, Academic Press.
- Finlayson, B.C., (1992), *Numerical Methods for Problems with Moving Fronts*, Ravenna Park Publishing, Seattle, Washington, USA.
- Goudie, A. and Viles, H., (1997), *Salt weathering hazards*, Wiley, Chichester.
- Gubanski, S.M., M.A. Mbwana, Recovery of hydrophobicity on RTV coatings in vacuum, *Proceeding of the 4th International conference on properties and applications of dielectric Materials*, July 3-8, Brisbane Australia, 1994.
- Hammecker, C., (1993), *Importance des transferts d'eau dans la dégradation des pierres en œuvres*, thèse de l'Université de Louis Pasteur de Strasbourg.
- Huinink, H.P., Pel L. and Michels M.A.J., How ions distribute in a drying porous medium: A simple model, *Physics of fluids*, 14 (4), (2002. a), p.1389-1395.
- Huinink, H.P., Pel, L., J.Michels, M., A. and Prat, M., Drying processes in the presence of temperature gradients. Pore -scale modelling. *European Physical J. E.*, 9, (2002.b), p. 487-498.
- Huinink, H. P., Pel, L. and Michels, M. A. J, Structure and transport properties of liquid clusters in a drying porous medium, *Phys.Rev. E*, 68, (2003), p. 056114-056121.
- Kaviany, M., (1991), *Principles of heat transfer in porous Media Mechanical Engineering Series*. Springer-verlag New york Inc.
- Krisher, O., *Die wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik*, 1, (1963), 298, Springer, Berlin.
- Kern, R., Etude du faciès de quelques cristaux ioniques à structure simple, *Bull. Soc. Française de Minéralogie et Cristallographie*, 76, (1953), p. 325-364.

- Lal, P., Chhipa, B.R. and Kumar, A., Salt Affected Soils and Crop Production: A Modern Synthesis. Reprint. Jodhpur, Agrobios, 2003.
- Langer, J.S., Eutectic solidification and Marginal stability, *Rev. Mod. Phys.*, 52, (1980), p. 1-28.
- Laurindo, J.B. and Prat M., Numerical and experimental network study of evaporation in capillary porous media. Drying rates, *Chemical Engineering Sciences*, 53(12), (1998), p. 2257-2269.
- Le Bray, Y. and Prat, M., Three dimensional pore network simulation of drying in capillary porous media, *Int. J. of Heat and Mass Tr.*, 42, (1999), p. 4207-4224.
- Lim, P.C., Barbour, S.L. and Fredlund, D.L., The influence of degree of saturation on the coefficient of aqueous diffusion, *Can. Geotech. J.*, 35, (1998), p. 811-827.
- Masmoudi, W. and Prat, M., Heat and mass transfer between a porous medium and a parallel external flow, Application to Drying of Capillary Porous Materials, *Int. J. of Heat and Mass Trans.*, 34 (8), (1991), p. 1975-1989.
- Mayer, G. et Wittmann, F.H., Ein modell zur Beschreibung des Wasser- und Salztransports in Mauerwerk, *Int. Zeitschrift für Bauinstandsetzen*, 2 (1), (1996), p. 67-82.
- Meakin, P., (1988), *Fractals: scaling and growth far from equilibrium*, Cambridge University Press.
- Metzger, T., Tsotsas, E. and Prat, M., Pore network models : a powerful tool to study drying at the pore level and understand the influence of structure on drying kinetics, Chapter 2 in "Modern Drying Technology", Volume 1 "Computational tools at different scales", A. Mujumdar and E.T. Tsotsas Ed., Wiley, to appear.
- Obika, B., Freer-Hewish, R. J. and Newill, D., Physic-chemical aspects of soluble salt damage in thin bituminous road surfacing. In pre-conference proceedings of international conference in the implications of ground Chemistry and Microbiology for construction, University of Bristol, 29 June 1 JULY 1992.
- Patankar, S.V., (1980). *Numerical heat transfer and fluid flow*, HPC.
- Prat, M., Isothermal drying of non-hygroscopic capillary-porous materials as an invasion percolation process, *Int. J. of Multiphase Flow*, 21(5), (1995), p. 875-892.
- Prat, M., Recent advances in pore-scale models for drying of porous media, *Chem. Eng. J.*, 86 (1-2), (2002), p. 153-164.
- Prat, M., On the influence of pore shape, contact angle and film flows on drying of porous media, *International J. of Heat and Mass Transfer*, in press.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Plumb, O.A., (2000), Transport Phenomena in Porous Media: Modeling the Drying Process. p.755-785, Handbook of Porous Media, Ed. by K.Vafai and Marcel Dekker.
- Putnis, A. and Mauthe, G., The effect of pore size on cementation in porous rocks, *Geofluids*, 1, (2001), pp.37-41.
- Puyate, Y.T. and Lawrence C.J., Effect of solute parameters on wick action in concrete, *Chemical Engineering Sciences*, 54, (1999), p. 4257-4265.
- Ransohoff, T.C. and Radke, C.J., Laminar flow of wetting liquid along the corners of a predominantly gas-occupied noncircular pore, *J. of Colloid Interface Science*, 121, (1988), p. 392-398.
- Rodriguez-Navarro, C. and Doehne, E., Salt weathering: influence of evaporation rate, supersaturation and crystallisation pattern, *Earth Surf. Process. Landforms*, 24, (1999), p. 191-209.
- Rodriguez-Navarro, C., Linares-Fernandez, L., Doehne, E. and Sebastian, E., Effects of ferrocyanide ions on NaCl crystallisation in porous stone, *Journal of Crystal Growth*, 243 (3-4), (2002), p. 503-516.
- Scherer, G. W. Stress from crystallisation of salt, *Cement and Concrete Research*, 34, (2004), pp.1613-1624.
- Sghaier, N., Prat, M., and Ben Nasrallah S., 2004, Drying processes in the presence of salt, pore scale modeling, *Proceedings of ICAPM 2004*, pp. 573 -578, 24-27 May 2004, Évora, Portugal.
- Shahidzadeh-Bonn N., E.Bourguignon, S.Rodts, F.Bertrand, P.Vié, S.Bichon, A.Azouni, P.Coussot, Salt and moisture transport during drying in model stones, *Proceedings of third International Conference on Applications of Porous Media*, May 29-June 3, Marrakech, Morocco, 2006.
- Shaw, T.M., Drying as an immiscible displacement process with fluid counter flow, *Phys. Rev. Lett.*, 59 (15), (1987), p. 1671-1674.
- Stauffer,D. and Aharaony, A., (1992), Introduction to percolation theory. Taylor & Francis, London.
- Van Brakel, J., Mass transfer in convective drying, in *Advances in Drying*, A.S. Mujumdar ed., Hemisphere: New-York, 1980, (1980), p.217- 267.
- Van Der Voort, P. and Vansant, E.F., Silylation of the silica surface: A review, *J.Liq.Chromatogr. Rel. Technol.*, 19, (1996), p. 2723-1752.

- Whitaker S., Simultaneous heat, mass and momentum transfer in porous media. A theory of drying, *Adv. Heat Tr.*, 13, (1977), p. 119-203.
- Whitaker, S., Role of the species momentum equation in the analysis of the Stefan diffusion tube, *Industrial Engineering and Chemical Research*, 30, (1991), p. 978–983.
- Whitaker, S., (1999), *The method of volume averaging*, Kluwer Academic publishers.
- Wong, H., Morris, S. and Radke, C.J., Three dimensional menisci in polygonal capillaries, *Journal of Colloid Interface Science*, 148 (2), (1992), p. 317–336.
- Yiotis, A.G., Boudouvis, A.G., Stubos, A.K., Tsimpanogiannis, I.N., and Yortsos, Y.C., The effect of liquid films on the drying of porous media. *AiChE J.*, 50, 11, (2004), p. 2721-2737.
- Zaouia, N., ELwartiti, M. and Baghdad, B., Superficial alteration and soluble salts in the calcarenite weathering. Case study of almohade monument in Rabat: Morroco, *Environ. Geol.*, 48, (2005), pp.742-747





# *ANNEXES*



## ***ANNEXE I : EFFET DE LA CONCENTRATION EN SEL SUR LES PROPRIETES THERMOPHYSIQUES DE L'EAU***

### **A1.1- INFLUENCE DU SEL SUR LES PROPRIETES D'EQUILIBRE**

La présence du sel dissous dans le liquide modifie la tension de surface, l'angle de contact, la densité du liquide, la viscosité du liquide et la pression de vapeur de l'eau à l'équilibre.

#### **A1.1.1- Pression de vapeur a l'équilibre**

La présence du sel dans l'eau diminue la pression partielle d'équilibre de la vapeur  $P_{\text{veq}}$  à l'interface liquide - gaz par rapport au cas de l'eau pure ( $P_0$ ), (cf. par exemple Febvre (1982)) :

$$P_{\text{veq}} = P_0 f(C) \quad (\text{A1.1})$$

où  $P_0$  peut être exprimée en fonction de la température, voir par exemple Febvre (1982) :

$$P_0 = 10^5 \exp\left(65.832 - 8.2 \ln(T) + 5.717 \cdot 10^{-3} T - \frac{7235.46}{T}\right) \quad (\text{A1.2})$$

La température  $T$  est exprimée en Kelvin.

Dans l'équation (A1.1)  $C$  est la concentration en NaCl exprimée en grammes de NaCl dans 100 grammes de solution et  $f(C)$  est explicitée par la relation suivante valable dans la gamme de température 10 – 40 °C, voir par exemple Febvre (1982) :

$$\ln(f(C)) = A_1 - A_2 C - A_3 C^2 - A_4 C^3 \quad (\text{A1.3})$$

avec  $A_1 = 2,49 \cdot 10^{-4}$  ,  $A_2 = 2,59 \cdot 10^{-3}$  ,  $A_3 = 7,43 \cdot 10^{-6}$  ,  $A_4 = 2,66 \cdot 10^{-6}$  .

L'influence de la concentration du sel est notable sur la pression de vapeur à l'équilibre  $P_{\text{veq}}(C_{\text{sat}}) = 0.75 P_{\text{veq}}(0)$  , où  $C_{\text{sat}}$  est la fraction massique à la saturation. Pour NaCl à  $T = 20^\circ\text{C}$  ,  $C_{\text{sat}} = 26.4 \%$

La fraction massique de vapeur d'eau dans l'air à l'équilibre est donnée par :

$$c_e = \frac{M_v P_{\text{veq}}}{(P - P_{\text{veq}})M_a + P_{\text{veq}}M_v} = g(C_{\text{sat}}) \quad (\text{A1.4})$$

$M_v$  et  $M_a$  sont respectivement la masse molaire de l'eau et de l'air.  $P$  est la pression de la phase gazeuse.

### A1.1.2- Tension de surface

La tension de surface augmente d'environ 15% entre l'eau pure et l'eau proche de la saturation en sel (NaCl), cf. Handbook of Chemistry (1980). Ceci est illustré sur la figure I.1.

La corrélation que nous avons utilisée pour à  $T=20^\circ\text{C}$  est la suivante:

$$\sigma = \sigma(\text{H}_2\text{O}) + M\Delta\sigma \quad (\text{A1.5})$$

où  $M$  ( $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) est la concentration molaire,  $\Delta\sigma = 1.64\cdot 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$  et  $\sigma(\text{H}_2\text{O}) = 72.6\cdot 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$

$$M = \frac{\rho_e C}{(100 - C) \cdot M_m} \quad (\text{A1.6})$$

$M_m$  est la masse molaire de NaCl ( $M_m = 58.44 \text{ g/mol}$ ).

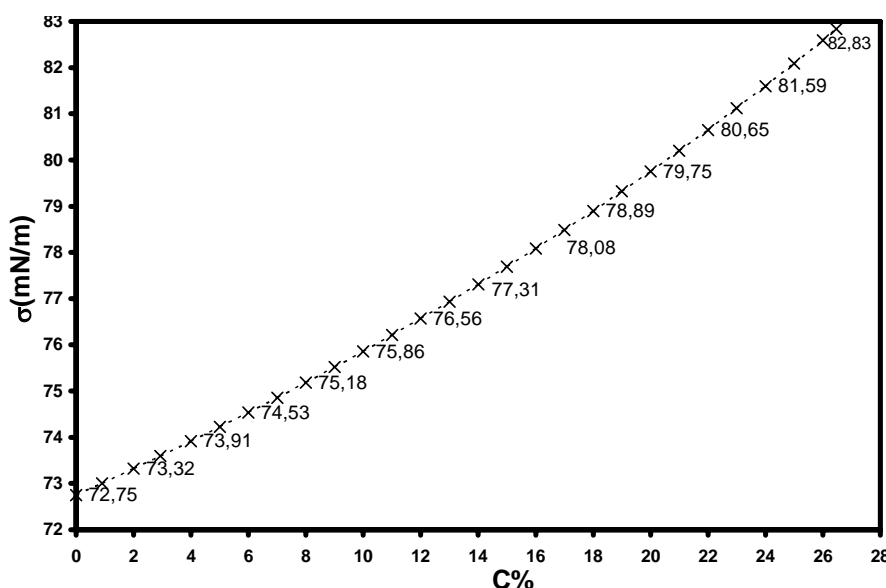


Figure A.1. Evolution de la tension de surface en fonction de la fraction massique de NaCl.

### A1.1.3- Angle de contact

La variation de l'angle de contact à l'équilibre avec la concentration de sel n'a fait figure dans la littérature avant ce travail que pour des concentrations très faibles de NaCl, Durán et al. (1999). Les données de Durán et al. (1999) indiquent une petite croissance de l'angle de contact, une tendance confirmée par nos propres mesures (présentées dans le Chap.II).

### A1.1.4- Viscosité dynamique

L'effet du sel est d'augmenter la viscosité dynamique de la solution d'environ 100 % entre le cas de l'eau pure et le cas de la solution proche de la saturation en sel, voir par exemple Herbert et al. (1988) et Bouhlila (1999):

$$\mu = \mu_0 (1 + 0.4289 * C^* - 0.2774 * C^{*2} + 0.7814 * C^{*3}) \quad (A1.7)$$

Où  $\mu_0$  est la viscosité de l'eau pure qui dépend de la température et  $C^*$  est la fraction massique en NaCl normalisée par la concentration de saturation.

### A1.1.5- Masse volumique

La masse volumique de la phase liquide varie avec la concentration du sel et peut être estimée à l'aide de la formule suivante :

$$\rho_1 = \frac{100 \cdot \rho_e}{100 - bC} \quad (A1.8)$$

Où  $\beta$  est un coefficient qui dépend du sel et de la température. Pour NaCl,  $b = 0.7$  à 20°C.  $\rho_e$  est la masse volumique de l'eau pure et  $\rho_1$  est la masse volumique de la solution (eau + NaCl).

On peut aussi utiliser la relation proposée par Bouhlila (1999) :

$$\rho_1 = \rho_e + \Delta\rho(C - C_0) \quad (A1.9)$$

où l'indice 0 fait référence à l'eau pure. D'après cette expression on note que la masse volumique du liquide augmente de 25% entre l'eau pure et une solution saturée de NaCl.

### A1.2- CONCENTRATION DE SATURATION

Un dispositif expérimental pour déterminer la solubilité du chlorure de sodium dans l'eau est décrit dans Langer et Offermann (1982) et donne comme résultat la corrélation suivante :

$$C'_{\text{sat}} = \frac{35.335 - 0.22947T}{1 - 0.00690059T} \quad (\text{A1.10})$$

A 20°C on a :

$$C'_{\text{sat}} \approx 35,2 \quad (\text{A1.11})$$

Où  $C'_{\text{sat}}$  représente la concentration de saturation en NaCl (grammes NaCl pure par 100 gramme de H<sub>2</sub>O) et T est la température en °C.

Pour calculer la fraction massique (grammes NaCl pure par 100 gramme de solution) en utilisant l'équation (I.8), on aboutit à la fraction massique à la saturation (gramme de NaCl/gramme de solution) d'une solution aqueuse de NaCl à 20°C :

$$C_{\text{sat}} \approx C'_{\text{sat}} \left(1 - \beta \frac{C'_{\text{sat}}}{100}\right) \approx 26,4 \quad (\text{A1.12})$$

Cette concentration massique à la saturation en NaCl à 20°C est aussi citée dans Bouhlila (1999) et Mayer et al. (1996) et elle va être utilisée dans la suite de ce travail.

### **A1.3. REFERENCES DE L'ANNEXE I**

- Bouhlila, R., (1999). Ecoulements transports et réactions Géochimiques couplés dans les milieux poreux. Cas des sels et des saumures. Thèse présentée a l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Tunis
- Durán, J. D. G., Ontiveros, A., Chibowski, E., & González-Caballero, F., Deposition of Colloidal Zinc Sulfide on Glass Substrate, J. of Colloid Interface Science, 214, (1999), p. 53 -63.
- Febvre, C. (1982). Modélisation de l'évaporation naturelle sur un salin. Mémoire Diplôme d'Ingénieur. CNAM
- Handbook of Chemistry and Physics. Edition 1980-81. Editor Robert C. Weast. Ph.D CRC Press.
- Herbert A.W., Jackson C.P., Lever D.A., Couppled groundwater flow and solute transport with fluid density strongly dependent upon concentration. Water Resour. Res., 24, 10,(oct 1988), p.1781-1795
- Langer, H. and Offermann, H., On the solubility of the sodium chloride in water, Journal of Crystal Growth, 60, (1982), p. 389-392.
- Mayer,G., et Wittmann, F.H., Ein modell zur Beschreibung des Wasser-und Salztransports in Mauerwerk, Int. Zeitschrift für Bauinstandsetzen, 2 (1), (1996), p. 67-82.





## ANNEXE II : CONVERGENCE NUMERIQUE POUR LE MODELE MACROSCOPIQUE

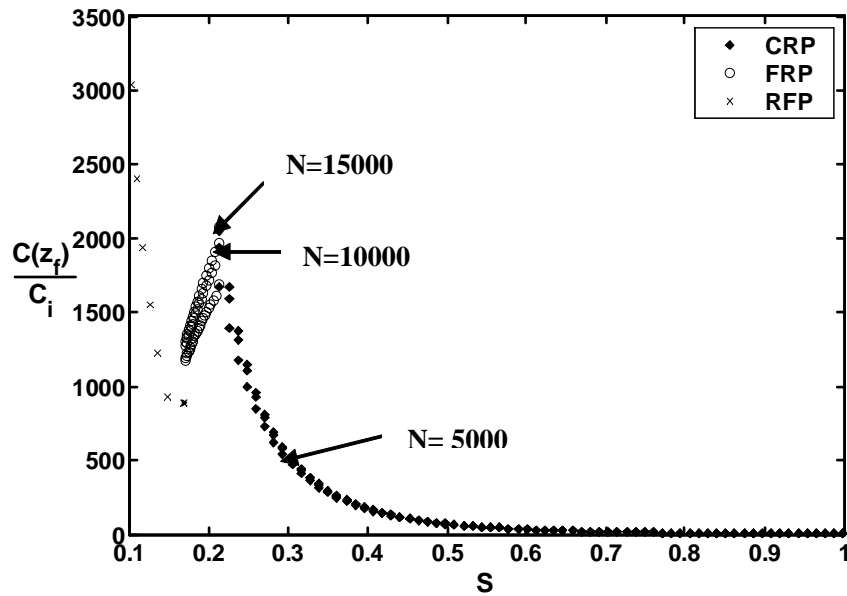


Figure A2.1. L'influence de la taille de la grille ( $Pe = 15$ ). Des maillages de  $N$  points espacés régulièrement sont testés, respectivement  $N=5000$ ,  $N=10000$  et  $N=15000$ . Le pas de temps pour la CRP et la FRP est  $dt=10s$  et  $dt_2=100s$  pour la RFP.

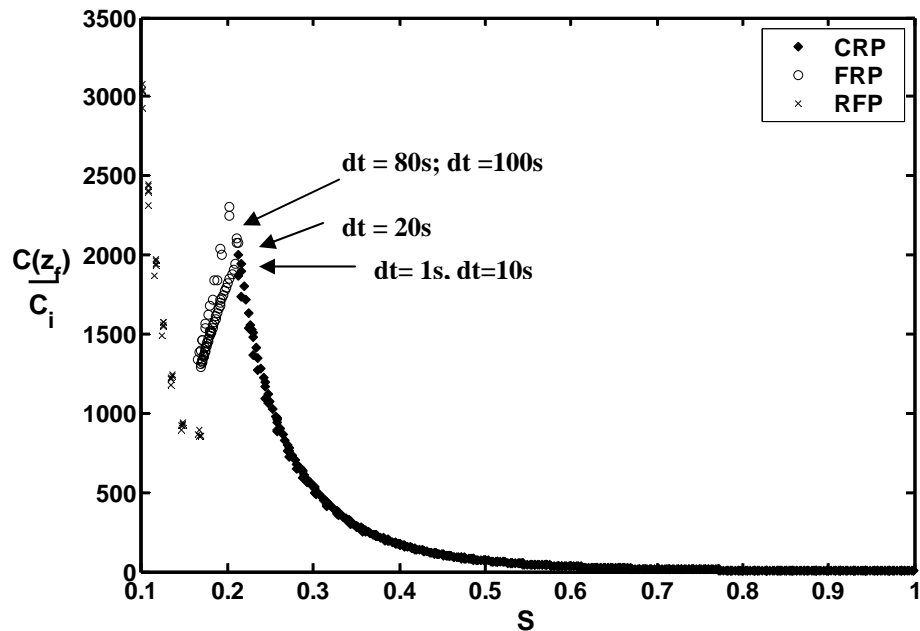


Figure A2.2. Influence du pas de temps  $dt$  (CRP et FRP) avec  $N= 10000$  et  $dt_2 = 100s$  (RFP).

La figure A2.1 montre un exemple représentatif de l'influence de la taille de la grille sur les résultats pour un nombre de Péclet  $Pe = 15$ . Pour les dimensions de grilles considérées, le nombre de points du maillage est un paramètre sensible uniquement pour la CRP et la transition CRP/FRP. Dans les simulations nous avons pris  $N=10000$ . Bien que ceci soit suffisant pour l'analyse de sensibilité réalisée dans le chapitre I, les résultats présentés dans la figure A2.1 suggèrent qu'un maillage plus fin est désirable pour prédire la concentration à la transition CR/FRP avec plus de précision.

Dans les simulations, deux types de pas de temps sont spécifiés :  $dt$  est le pas de temps utilisé pendant la CRP et la FRP alors que  $dt_2$  est le pas de temps utilisé pendant la RFP. La figure A2.2 montre l'influence du pas de temps  $dt$  avec  $N=10000$  et  $dt_2=100s$  pour  $Pe=15$ . De la même manière, pour la gamme de pas de temps considérés, le pas de temps est un paramètre influant uniquement pour prédire la concentration à la transition CRP/FRP et durant la FRP. Comme le montre la figure A2.2, les résultats obtenus pour  $dt=1s$  et  $dt=10s$  sont essentiellement identiques ;  $dt=10s$  a été utilisé pour obtenir les résultats du chapitre I. Pour des nombres de Peclet plus faibles, le pas de temps peut être augmenté, jusqu'à  $dt=100s$  pour les plus faibles valeurs de Peclet considérées, sans changement significatif des résultats. La sensibilité au pas de temps  $dt_2$  est montrée sur la figure A2.3. Comme on peut le voir un pas de temps  $dt_2=100s$  est suffisant pour obtenir des résultats satisfaisants.

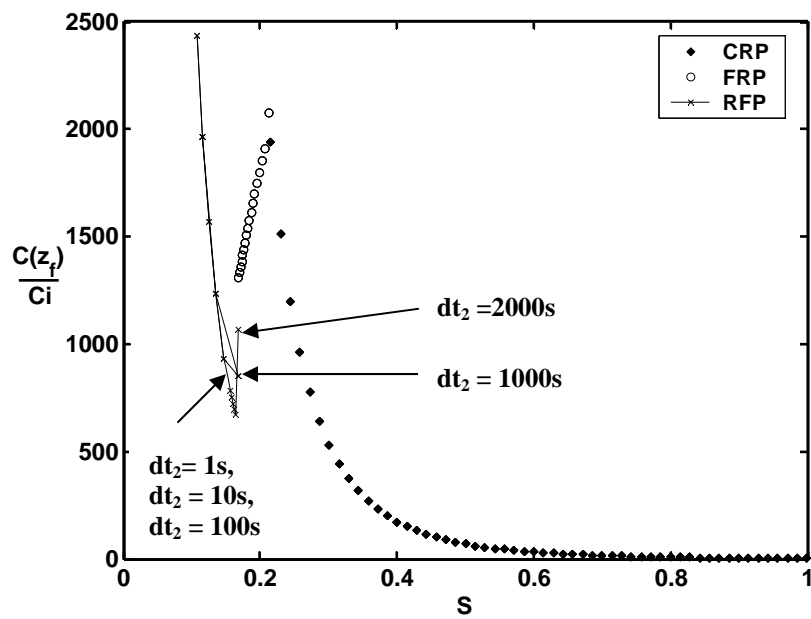


Figure A2.3. Sensibilité à  $dt_2$  ( $N=10000$ ,  $d=1s$ ,  $Pe=15$ )



### ANNEXE III : EVALUATION DU NOMBRE DE PECLET

Pe à  $t=0$  est le nombre de Peclet caractérisant la compétition entre les effets convectifs et diffusifs au début du séchage

$$Pe = \frac{U_{\max}(t=0)L}{D_s^*(1)} \quad (A3.1)$$

$$Pe = \frac{e(0)L}{\rho_l \varepsilon D_s^*(1)} \quad (A3.2)$$

Avec  $e(0)$  le flux d'évaporation par unité de surface à l'instant initial ( $\text{Kg/s.m}^2$ ),  $\rho_l$  la masse volumique de la solution ( $\text{Kg/m}^3$ ).  $L$  la longueur de l'échantillon (m).  $D_s^*(1)$  est le coefficient de diffusion effectif du sel pour la saturation  $S=1$  correspondant à l'instant initial.  $\varepsilon$  est la porosité de l'échantillon.

En remplaçant  $e(0)$  par son expression établie dans le chapitre I (équation (I.1)), on obtient :

$$Pe = \frac{\rho_g D(c_i(0) - c_\infty)L}{\rho_l \delta \varepsilon^{1.4} D_s(1)} \quad (A3.3)$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) ;  $c_\infty$  est la fraction massique dans l'air incident qui ne dépend que de l'humidité relative et de la température externe.

$$c_\infty = \frac{P_0 RH_\infty M_v}{(100P - P_0 RH_\infty)M_a + P_0 RH_\infty M_v} \quad (A3.4)$$

où  $P_0$  est la pression partielle à l'équilibre de la vapeur d'eau pour le cas de l'eau pure (l'expression en fonction de la température est donnée par l'équation (A1.2) de l'annexe 1).  $M_v$  et  $M_a$  sont respectivement la masse molaire de l'eau et de l'air.  $P$  est la pression de la phase gazeuse.

Le nombre de Peclet initial dépend donc de: ( $T$ ,  $\delta$ ,  $RH_\infty$  et  $L$ ).

Une même valeur du nombre du Peclet initial peut être retrouvée pour différentes conditions externes. Un programme Matlab permettant de construire un Peclet de même valeur de différentes manières en variant les paramètres: ( $T$ ,  $\delta$ ,  $RH_{\infty}$  et  $L$ ) a été développé. Pour cela on varie au moins deux paramètres et on fixe le reste puis on stocke toutes les combinaisons qui nous permettent de retrouver la valeur du Peclet désirée à une erreur prêt fixée dans le programme.

A titre d'exemple, le tableau A3.1 représente toutes les combinaisons de  $RH_{\infty}$  et delta ( $\delta$  échelle de transport externe) permettant d'obtenir une valeur de  $Pe=10$  à  $10^{-3}$  prêt pour  $T=20^{\circ}C$  et  $L=0.1m$

$\delta$ (m)	R H (%)	Pe
0.0116	1.0000	10.0058
0.0115	2.0000	9.9922
0.0112	4.0000	10.0086
0.0111	5.0000	9.9945
0.0108	8.0000	9.9969
0.0104	11.0000	9.9992
0.0101	14.0000	10.0015
0.0097	17.0000	10.0038
0.0094	20.0000	10.0060
0.0090	23.0000	10.0082
0.0089	24.0000	9.9902
0.0086	27.0000	9.9915
0.0082	30.0000	9.9928
0.0079	33.0000	9.9939
0.0075	36.0000	9.9948
0.0072	39.0000	9.9956
0.0068	42.0000	9.9962
0.0065	45.0000	9.9965
0.0061	48.0000	9.9965
0.0057	51.0000	9.9963
0.0054	54.0000	9.9956
0.0050	57.0000	9.9944
0.0047	60.0000	9.9927
0.0043	63.0000	9.9902

Tableau A3.1. Valeurs de delta et HR permettant d'obtenir  $Pe=10$  à  $10^{-3}$   $T=20^{\circ}C$  et  $L=0.1m$

## **ANNEXE IV : CONCENTRATION ET PREPARATION DES SOLUTIONS**

### **A4.1- CONCENTRATIONS**

#### **A4.1.1- Concentration molaire ou molalité**

La concentration molaire est le nombre de mole d'un composé (dans notre cas NaCL) par unité de volume. La concentration molaire s'exprime en mol/l ou M («molaire »).

$$M = \frac{\text{moles de soluté}}{\text{litres de solutions}} \quad (\text{A4.1})$$

#### **A4.1.2- Molalité**

La molalité correspond à la quantité de soluté (dans notre cas NaCL) contenue dans 1000 grammes de solvant (dans notre cas eau pure). La molalité est en mol/Kg.

$$m = \frac{\text{moles de soluté}}{\text{masse de solvant}} \quad (\text{A4.2})$$

#### **A4.1.3- Pourcentage massique (%)**

Le pourcentage d'une solution exprime la masse d'un composé qui est contenue dans 100 gramme de solution. C'est la concentration (fraction massique) utilisée dans tout ce manuscrit.

$$C = \frac{\text{masse de soluté}}{\text{masse de solution}} * 100 \quad (\text{A4.3})$$

### **A4.2- PREPARATION DE LA SOLUTION SALINE**

Toutes les solutions sont préparées en utilisant de l'eau distillée ultra filtrée. Pour la concentration désirée et pour un volume d'eau V en (A4.1), la masse du sel correspondante peut être calculé en utilisant la relation (A4.3) qui donne :

$$\text{masse du sel} = \frac{C}{100} * V * \frac{\rho_e}{(1 - \frac{C}{100})} \quad (\text{en grammes}) \quad (\text{A4.4})$$

#### **ANNEXE IV : CONCENTRATION ET PREPARATION DES SOLUTIONS**

On utilise une balance de précision pour prendre la quantité du sel nécessaire. Puis On ajoute progressivement le sel dans le volume d'eau ultrafiltrée posé dans un récipient sur un agitateur magnétique.

Les solutions préparées sont conservées dans des bouteilles propres fermées et conservés dans un milieu conditionné à 20°C.



## ANNEXE V : MESURE DE L' ANGLE DE CONTACT

Une goutte d'un liquide déposée sur la surface plane d'un corps solide forme un angle de contact à l'interface entre le liquide et le substrat.

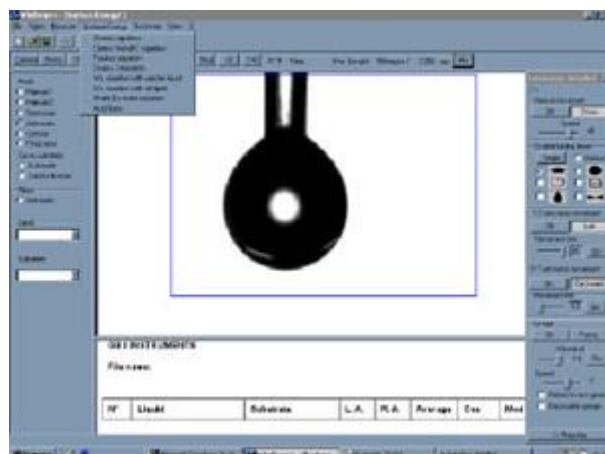
La mesure des angles de contact est une méthode fiable pour caractériser l'interaction entre un liquide et une surface solide.

Lorsque la goutte de liquide n'est pas absorbée par le substrat (par exemple l'eau sur le verre), l'interaction peut être caractérisée par l'angle de contact statique si la surface est lisse et homogène.

Lorsque le liquide est absorbé par le substrat ou s'étale à sa surface, l'interaction peut être caractérisée par l'angle de contact dynamique en fonction du temps.



(a)



(b)

Figure A5.1. (a)-Photo d'un Digidrop (b)-Le logiciel Windrop

Nos mesures d'angle de contact sont réalisées à l'aide d'un digidrop contact angle Meter de GBX scientific instruments (figure A5.1 (a)). L'appareillage se compose (voir figure A5.2) d'une caméra CCD (2) (240images/secondes), d'une source de lumière (1), d'un logiciel d'analyse d'images (4), d'une micro seringue pilotée par PC (6) (de capacité 1ml et permettant un volume minimal de goutte (3) de 0.5 microlitre) et d'un plateau déplaçable automatiquement (5). L'horizontalité du substrat solide reposé sur le plateau et la hauteur de la micro seringue sont ajustables de façon précise. La caméra du

Digidrop permet de capturer des images par un PC. Le logiciel WINDROP++ (figure A5.1 (b)) permet entre autres de numériser le contour de la goutte par traitement des images. Il détermine en suite l'angle de contact grâce à des méthodes d'interpolation. Le logiciel Windrop utilise les méthodes d'interpolations par polynômes ou par arcs de cercle pour déterminer l'angle de contact.

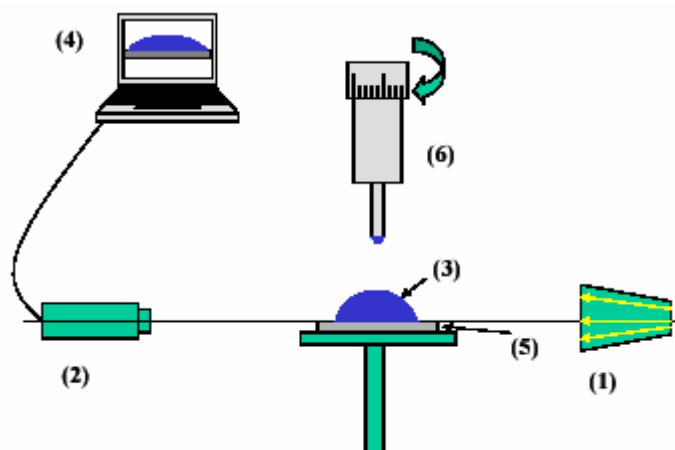


Figure A5.2. Schéma de principe d'un Digidrop.

Un système de plateau motorisé permet de faire des mesures d'angles à l'avancée et au retrait de la goutte, l'aiguille de la seringue étant alors maintenue dans la goutte. Si on mesure l'hystérésis entre l'angle à l'avancée de la goutte et au retrait on obtient des renseignements sur la non homogénéité physique (rugosité) ou chimique de la surface.

Il est important que la goutte soit déposée doucement sur la surface solide pour mesurer l'angle de contact. Si la goutte est poussée sur la surface, elle s'étale d'avantage et l'angle de contact sera inférieur lorsque la goutte se rétractera sur la surface.

La méthode de goutte sessile utilisée avec ce dispositif est toutefois connue pour être assez peu précise (en raison de l'hystérésis de l'angle de contact et des hétérogénéités chimiques ou géométriques du substrat). Ainsi l'angle de contact mesuré fluctue en répétant la mesure. En pratique on effectue la mesure pour plusieurs gouttes ce qui permet d'obtenir en fait un angle de contact moyen (ainsi que l'écart type des variations autour de cette valeur moyenne).

## ***ANNEXE VI : SILANISATION DE PLAQUES ET BILLES DE VERRES***

### **A6.1- OBJECTIF**

Rendre du verre aussi hydrophobe que du téflon tout en maintenant ses propriétés optiques.

### **A6.2- PRINCIPE**

Traiter la surface avec différents produits chimiques pour y déposer une fine couche moléculaire d'octadecyltrichlorosilane (OTS). Les liaisons entre le substrat et les molécules d'OTS sont des liaisons covalentes. Ainsi la couche hydrophobe ne se détériore pas au cours du temps.

### **A6.3- MATERIEL ET PRODUITS NECESSAIRES**

1. Matériel de protection : (Lunettes de protection, Gants de protection, Blouse, Hôte aspirante).
2. Matériel de manipulation : (Papier aluminium, Deux cristallisoirs dont les dimensions permettent de poser la plaque de verre à plat, Papier salle blanche ou « papier ne faisant pas de poussière », Pipette de précision pour prélèvement, Éprouvette graduée, Étuve, Une pince pour manipuler les plaques en verre, Bouteille d'azote comprimée reliée à « un pistolet de soufflage »).
3. Produits chimiques : (Eau distillée (ou ultra- filtrée), Solution de  $H_2O_2$ , Solution de  $H_2SO_4$ , Éthanol, Acétone, Trichloroéthylène, OTS).

### **A6.4- PROTOCOLE EXPERIMENTAL**

1. Mettre les protections individuelles : Lunettes, gants, blouse
2. Toutes les manipulations des produits chimiques sont effectuées sous une hôte aspirante
3. Dégraissage de la plaque de verre :
  - Rincer abondamment la plaque de verre avec une pissette de trichloroéthylène
  - Mouiller du papier salle blanche avec du trichloroéthylène et essuyer le verre

- Sécher le verre sous jet d'azote
  - Rincer abondamment le verre avec une pissette d'acétone
  - Mouiller du papier salle blanche avec de l'acétone et essuyer le verre
  - Sécher le verre sous jet d'azote
  - Rincer abondamment le verre avec une pissette d'éthanol
  - Mouiller du papier salle blanche avec de l'éthanol et essuyer le verre
  - Sécher le verre sous jet d'azote
4. Recommencer l'étape 3 jusqu'à faire disparaître toutes les taches (de graisse) présentes sur le verre
5. « Révélation des sites Si-OH »
- Dans un cristallisateur préparer une solution piranha  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$  à la proportion en volume 1-1
  - Placer le verre dans le cristallisateur pendant 5 minutes (2min30 de chaque côté)
  - Agiter le cristallisateur de façon « planétaire »
  - Sortir le verre du cristallisateur et le rincer abondamment à l'eau distillée
  - Sécher sous jet d'azote
  - Rincer la verrerie à l'eau distillée (ou ultra- filtrée)
  - Nettoyer la verrerie comme indiquée à l'étape 3
6. Évaporation de l'eau présente dans la verrerie
- Placer la verrerie et le verre 12 h à l'étuve à  $150^\circ\text{C}$
7. Greffage des OTS sur le substrat
- Mettre une solution de trichloroéthylène dans un cristallisateur et recouvrir d'aluminium
  - Dans l'autre cristallisateur préparer une solution Trichloroéthylène-OTS aux proportions 100-1 en volume
  - Plonger le verre dans la solution Trichloroéthylène-OTS et recouvrir avec du papier aluminium
  - Attendre 30 minutes puis sortir le verre et le plonger dans le Trichloroéthylène pur
  - Laisser tremper 5 minutes

8. Nettoyage final

- Rincer abondamment le verre avec une pissette de trichloroéthylène
- Mouiller du papier salle blanche avec du trichloroéthylène et essuyer le verre
- Séchez le verre sous jet d'azote

9. Effectuer l'étape 8 jusqu'à faire disparaître totalement les traces blanches dues à l'hydrolyse de l'OTS avec l'eau résiduelle.



## **ANNEXE VII : LE MICROSCOPE A BALAYAGE ELECTRONIQUE MEB**

Le microscope électronique à balayage (MEB) ou « scanning electron Microscopy » (SEM) est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces.

Elle est basée principalement sur le principe de détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée et permet d'avoir des images grâce à un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5nm et une grande profondeur de champ.

Elle utilise en complément, les autres interactions des électrons primaires avec l'échantillon : émergence des électrons rétrodiffusés, absorption des électrons primaires ainsi que l'émission des photons X et parfois celles des photons proches du visible. Chacune des interactions est souvent significative de la topographie et /ou de la composition de la surface.

L'instrument permet de former un pinceau quasi parallèle, très fin (jusqu'à quelques nanomètres), d'électrons fortement accélérés par des tensions réglables de 0,1 à 30 KV, de focaliser sur la zone à examiner et de balayer progressivement. Des détecteurs appropriés, détecteurs d'électrons spécifiques (secondaires, rétrodiffusés, parfois absorbés ...), complétés par des détecteurs de photons permettent de recueillir des signaux significatifs lors du balayage de la surface et d'en former plusieurs images significatives.

Nos mesures MEB ont été effectuées à l'INSA de Toulouse.

L'instrument à un pouvoir de résolution latéral de l'ordre de 3 à 10nm (et même voisin ou inférieur à 1nm avec les sources d'électrons par émissions de champs).

L'instrument permet un grandissement efficace de 10 000 à 40 000 (et au delà de 100 000 en émission de champs)

Une profondeur de champ pouvant varier de plusieurs centimètres à faible grandissement à quelques micromètres au grandissement maximal.

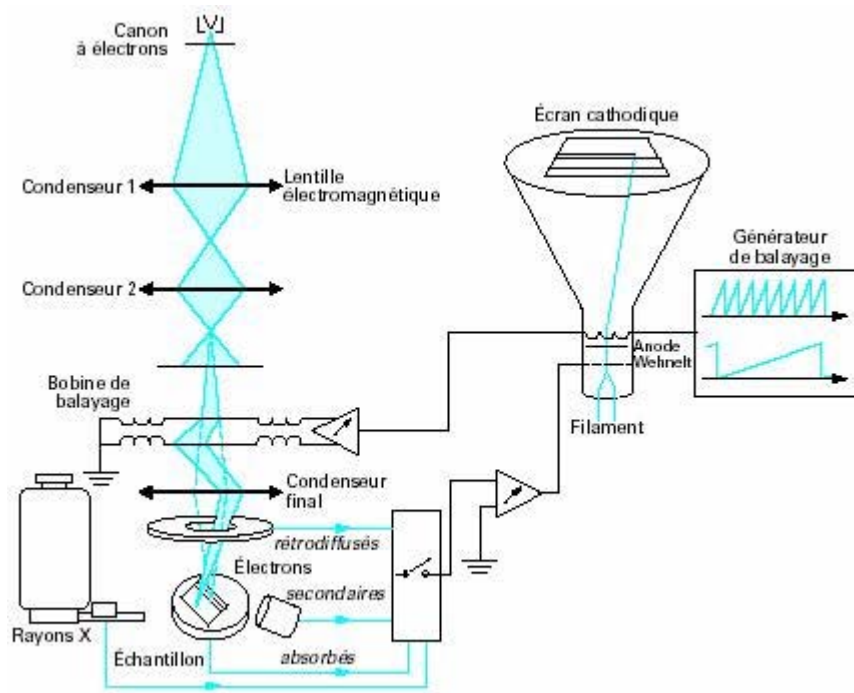


Figure A7.1. Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage

Typiquement comme le schématisé la figure A7.1 un microscope électronique à balayage est constitué de :

- Une colonne maintenue sous un vide suffisant (secondaire et éventuellement ionique au niveau du canon).
- Une source d'électrons.
- Un dispositif de haute tension, accélérateur des électrons ;
- Un ensemble de lentilles électroniques (les condenseurs) destiné à former un pinceau fin et intense.
- Un condenseur final (appelé généralement « objectif ») et un diaphragme de petit diamètre qui permet de focaliser sur la surface à examiner un fin pinceau d'électrons presque parallèles.
- Un dispositif de déflection piloté par un générateur de balayage.
- Une platine porte-objet mobile.

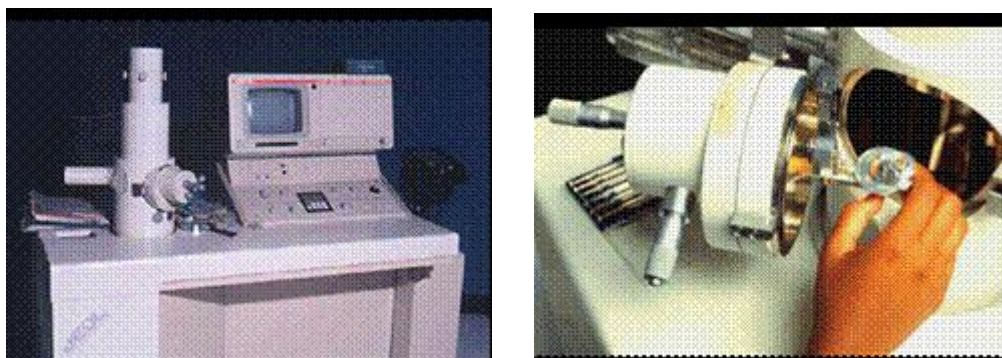


-Un détecteur d'électrons (Principalement secondaires) et un dispositif d'amplification du signal, rapide et à faible bruit.

-Un système de visualisation d'image couplé de manière synchrone au même générateur de balayage.

On y adjoint souvent un détecteur d'électrons rétrodiffusés et un détecteur de rayons X plus rarement un détecteur d'électrons absorbés et un détecteur de photons cathodoluminescence.

### Préparation des échantillons



*Figure A7.2. (a)-photo du MEB (b)-photo de la chambre du microscope*

L'échantillon (Prélèvement de sel (choux fleurs ou cristaux cubiques)) placé dans la chambre du microscope (figure A7.2), reçoit un flux d'électrons très important. Si les électrons ne sont pas écoulés, ils donnent lieu à des phénomènes de charge induisant des déplacements d'images ou des zébrures sur l'image dus à des décharges soudaines de la surface. Si la surface est conductrice, les charges électriques sont écoulées par l'intermédiaire du porte-objet. L'observation d'échantillons électriquement isolants se fait grâce à un dépôt préalable (pulvérisation cathodique) d'une fine couche conductrice d'or (Métallisation) ou de carbone transparente aux électrons. Dans notre cas on a métallisé certains échantillons.



## ***ANNEXE VIII : HUMIDITE RELATIVE AU DESSUS D'UNE SOLUTION SALINE***

On présente dans cette annexe une sélection de solutions saturées de sels, dont les valeurs de HR à une température donnée correspondent à des points fixes (ou repères) dans l'échelle d'humidité relative (tableau A8.1). De plus, on indique les conditions dans lesquelles les solutions saturées peuvent être utilisées en tant que solutions hygrostatiques.

Une solution hygroscopique reproduit la valeur de l'humidité relative dans les conditions suivantes:

La pression totale de vapeur d'eau et du mélange d'air dans l'espace de gaz au-dessus de la solution est proche de la pression normale (101 325 Pa).

Il y a équilibre thermodynamique entre solide, liquide (solution) et gaz (mélange d'air et de vapeur d'eau).

La solution est utilisée à une température convenable.

L'humidité relative varie beaucoup avec la température. En plus de leur effet hygroscopique, les solutions salines placées dans l'enceinte d'essai fermée produisent une diminution de la température par rapport à la température ambiante. Dans une enceinte d'essai petite ou bien ventilée contenant un sel avec une large surface libre, l'influence de variations lentes de la température sur la valeur d'humidité relative sera réduite par l'action de la solution de sel. Il faut cependant veiller à éviter à la fois des variations rapides de la température dans le temps, en tenant compte de l'inertie d'action de la solution de sel, et des différences de température d'un point à l'autre de l'espace de travail.

## ANNEXE VIII : HUMIDITE RELATIVE AU DESSUS D'UNE SOLUTION SALINE

HUMIDITE RELATIVE (%)											
T(°C)	Solution de Fluorure de Césium CsF	Solution de Bromure de Lithium LiBr	Solution de Chlorure de Lithium LiCl	Solution d'Acétate de Potassium CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>	Solution de Chlorure de Magnésium MgCl	Solution de Carbonate de Potassium K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Solution de Bromure de Sodium NaBr	Solution d'Iodure de Potassium IK	Solution de Chlorure de Sodium NaCl	Solution de Chlorure de Potassium KCl	Solution de Sulfate de Potassium K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
5		7.4 ± 0.8	13 (3)		33.6 ± 0.3	43.1 ± 0.5	63.5 ± 0.7	73.3 ± 0.3	75.7 ± 0.3	87.7 ± 0.5	98.5 ± 0.9
10		7.1 ± 0.7	13 (4)	23.4 ± 0.5	33.5 ± 0.2	43.1 ± 0.4	62.2 ± 0.6	72.1 ± 0.3	75.7 ± 0.2	86.8 ± 0.4	98.2 ± 0.8
15	4.3(1) ± 1.4(2)	6.9 ± 0.6	12 (5)	23.4 ± 0.3	33.3 ± 0.2	43.2 ± 0.3	60.7 ± 0.5	71.0 ± 0.3	75.6 ± 0.2	85.9 ± 0.3	97.9 ± 0.6
20	3.8 ± 1.1	6.6 ± 0.6	12 (6)	23.1 ± 0.3	33.1 ± 0.2	43.2 ± 0.3	59.1 ± 0.4	69.9 ± 0.3	75.5 ± 0.1	85.1 ± 0.3	97.6 ± 0.5
25	3.4 ± 0.9	6.4 ± 0.5	11.3 ± 0.3	22.5 ± 0.3	32.8 ± 0.3	43.2 ± 0.4	57.6 ± 0.4	68.9 ± 0.2	75.3 ± 0.1	84.3 ± 0.3	97.3 ± 0.5
30	3.0 ± 0.8	6.2 ± 0.5	11.3 ± 0.2	21.6 ± 0.5	32.4 ± 0.1	43.2 ± 0.5	56.0 ± 0.4	67.9 ± 0.2	75.1 ± 0.1	83.6 ± 0.3	97.0 ± 0.4
35	2.7 ± 0.6	6.0 ± 0.4	11.3 ± 0.2		32.1 ± 0.1		54.6 ± 0.4	67.0 ± 0.2	74.9 ± 0.1	83.0 ± 0.3	96.7 ± 0.4
40	2.4 ± 0.5	5.8 ± 0.4	11.2 ± 0.2		31.6 ± 0.1		53.2 ± 0.4	66.1 ± 0.2	74.7 ± 0.1	82.3 ± 0.3	96.4 ± 0.5

- (1) valeur du point fixe d'humidité (5) Dispersion des données de données de 11.3% à 13.8%  
 (2) incertitude avec laquelle est connue le point fixe (6) Dispersion des données de données de 11.1% à 12.6%  
 (3) Dispersion des données de 11.2% à 14% (7) valeur de point fixe selon Greenspan (1977)  
 (4) Dispersion des données de données de 11.3% à 14.3%

*Tableau A8.1. Valeurs de point fixe d'humidité pour différentes solutions saturées (www.meteo.fr).*

Dans la majorité de nos expériences nous avons utilisé du LiCl puisqu'il nous permet d'imposer une faible humidité relative, pour accélérer le séchage (nos manip étant très longues).

### A8.1. RÉFÉRENCES DE L'ANNEXE VIII

Greenspan, L., Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions, J. Res. Nat. Bur. Stand. (U.S.) 81A No. 1, (1977), p. 89-96.

[http://www.meteo.fr/meteo\\_france/implantation/setim/labo/uhsalin5.html](http://www.meteo.fr/meteo_france/implantation/setim/labo/uhsalin5.html).

## ***ANNEXE IX : VISUALISATION ET TRAITEMENT DES IMAGES***

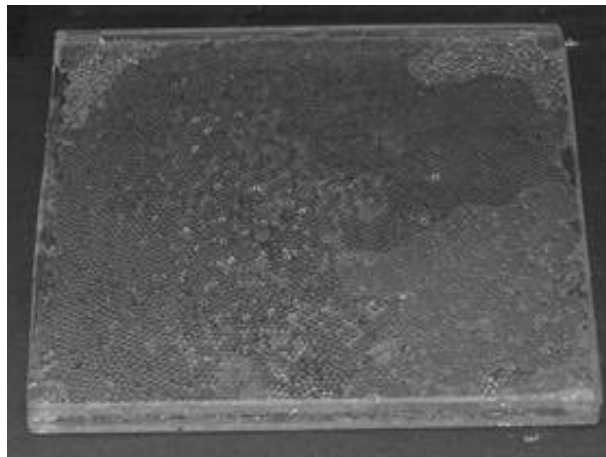
Le but de la prise des images au cours du séchage des micromodèles est le suivi de l'évolution de la distribution des phases liquide, vapeur et solide (cristal) dans les micromodèles.

Le contraste entre la phase liquide et celle gaz dans les échantillons est mieux observé en positionnant l'appareil photo en incidence rasante (incliné). Donc les photos brutes obtenues (voir Figure A9.1) sont inclinées. A la fin de chaque manipulation une mire (voir figure A9.2) ayant les mêmes dimensions que le micromodèle est positionnée dans l'enceinte conditionnée à la place du micromodèle. Le redressement de l'image de la mire (remise au plan) (figure A9.2) en utilisant le logiciel de traitement des images Adobe Photoshop CS 9.2 nous permettra d'obtenir un script dont on se servira pour redresser les images de la manipulation en question en utilisant un procédé de traitement par lot.

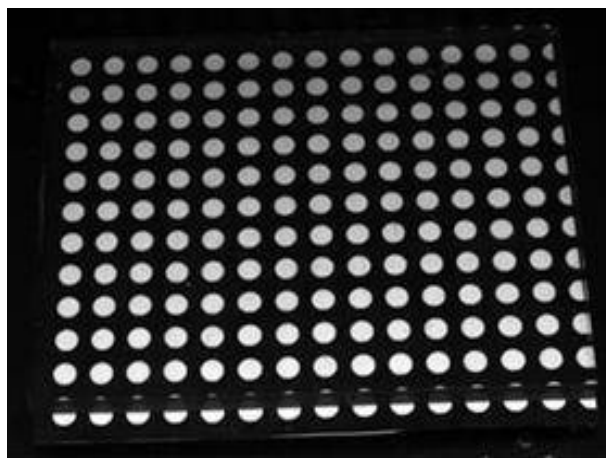
En suite, un second procédé de traitement par lot des images a été mis au point, en utilisant les logiciels de traitement des images adobe photoshop CS 9.2 et optimas<sup>TM</sup>. Les étapes de ce procédé sont comme suit :

1- jouer sur le réglage des niveaux de gris afin d'obtenir des images de meilleur qualité. On signale que pour certaines manipulations même après cette étape il reste difficile de distinguer parfaitement les phases donc une autre étape s'avère nécessaire, elle est réalisée à l'aide d'optimas<sup>TM</sup>, grâce auquel on effectue un seuillage des niveaux de gris.

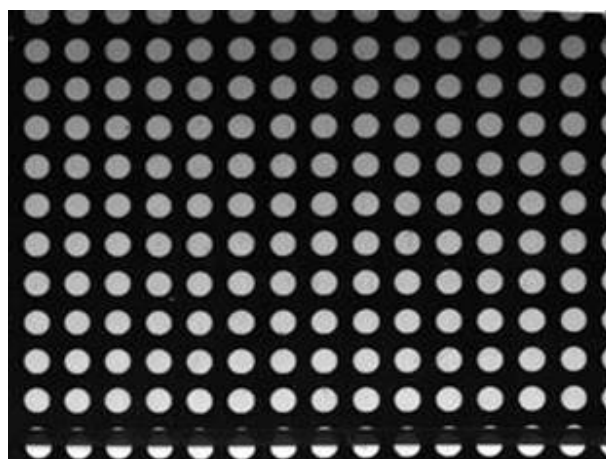
2- soustraire de l'image, en cours de traitement, l'image initiale (réseau complètement saturé par la solution). Ainsi on ne garde sur l'image que la distribution des phases (voir figure A9.3).



*Figure A9.1 Exemple d'image brute prise par l'appareil photo au cours d'une manipulation*

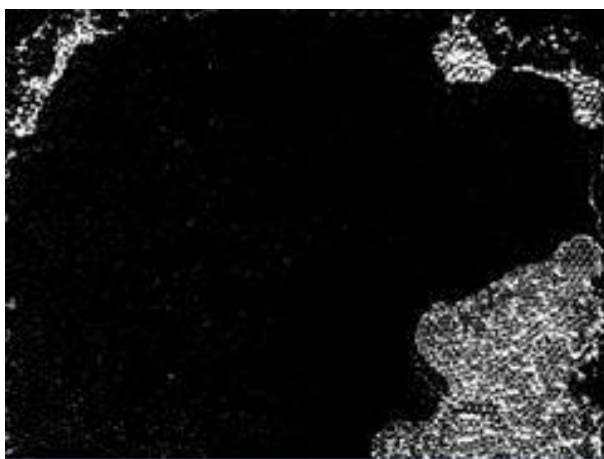


a)



b)

*Figure A9.2 (a)- Image brute d'une mire (b)-Image redressée d'une mire*



*Figure A9.3 Exemple d'image traitée*